Die Struktur der Trihalogenide des Rutheniums unter besonderer Berücksichtigung der Feinstruktur des Rutheniumtribromids

von

Hans Klaus Breitbach

aus Kottenheim / Rhld.-Pfalz

1967

1967 № 236

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535706_0008

Die Struktur der Trihalogenide des Rutheniums unter besonderer Berücksichtigung der Feinstruktur des Rutheniumtribromids

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans Klaus Breitbach
aus Kottenheim / Rhld.-Pfalz

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1965 bis Juni 1967 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Klaus B r o d e r s e n

möchte ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit sowie für seine wissenschaftliche Anleitung herzlich danken.

Herrn Dr. Gerhard T h i e l e

danke ich für wertvolle Diskussionen, Anregungen und Unterstützung bei den Berechnungen.

Der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung 7

1. Einleitung 11

2. Darstellung und Eigenschaften der Trihalogenide des Rutheniums 14

2.1 Ruthenium(III)-bromid 14

2.2 Ruthenium(III)-jodid 17

2.3 β-Ruthenium(III)-chlorid 20

3. Bestimmung der hexagonalen Pseudostruktur an $RuBr_3$-Einkristallen 22

3.1 Zur Morphologie der Kristalle 22

3.2 Festlegung der Elementarzelle 23

3.3 Diskussion der möglichen Raumgruppen 26

3.4 Bestimmung der Näherungsstruktur 27

3.5 Verfeinerung der Struktur 29

4. Isotypiebeziehung zwischen den Trihalogeniden des Rutheniums 33

4.1 Magnetisches Verhalten von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 33

4.2 Bestimmung der Elementarzellen 35

4.3 Die Struktur von β-$RuCl_3$ und RuJ_3 37

4.4 Diskussion der gemeinsamen Struktur 41

4.5 Systematik des TiJ_3-Typs 44

5. Bestimmung der rhombischen Feinstruktur von $RuBr_3$ 46

Seite

5.1 Die "Überstrukturreflexe" des $RuBr_3$ 46

5.2 Ableitung der Ru_2-Paarbildung 50

5.3 Ableitung der Oktaederverzerrung 51

5.4 Verfeinerung des Modells 52

5.5 Die Metall-Metall-Bindung im $RuBr_3$ 58

6. Experimenteller Teil 62

6.1 Analyse der Rutheniumhalogenide 62

6.11 Analyse des $RuCl_3$ und $RuBr_3$ 62

6.12 Analyse des RuJ_3 62

6.2 Magnetische Messungen 63

6.21 Ausführung der Messungen 63

6.22 Ergebnis der Messung an $RuBr_3$ 64

6.23 Ergebnis der Messung an RuJ_3 65

6.3 Auswertung der Röntgenaufnahmen 66

6.31 Pulveraufnahmen 66

6.32 Einkristallaufnahmen 68

6.33 Bestimmung der relativen Intensitäten .. 71

6.4 Ausführung der Berechnungen 72

6.41 Programmliste 72

6.42 Erläuterungen zu den Programmen 74

7. Literaturverzeichnis 77

Zusammenfassung

1. Durch Umsatz von Ru-Metall mit Brom im geschlossenen Rohr bei 500°C konnte in Anlehnung an die Angaben von SHCHUKAREV, KOLBIN und RYABOV[1] reines $RuBr_3$ erhalten werden. Metallisch glänzende, nadelförmige Einkristalle liessen sich durch chemischen Transport im Temperaturgefälle 700/600°C auf der kälteren Seite eines geschlossenen Rohres gewinnen.

2. RuJ_3, schon früher aus wässriger Lösung als feinteiliges Pulver dargestellt[2], wurde im geschlossenen Rohr aus Ruthenium und Jod bei 350°C synthetisiert. Das Reaktionsprodukt enthielt zwar noch bis zu 10 % Ruthenium, lieferte aber ein erstmalig zur Strukturbestimmung verwendbares Debyeogramm.

3. Strukturuntersuchungen an $RuBr_3$ mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen ergaben zunächst eine hexagonale Pseudozelle mit a = 6,47, c = 5,855 Å (± 0,005 Å), c/a = 0,905, Z = 2. Auf Grund der Auslöschung (h0l) nur mit l = 2n kamen die Raumgruppen D^3_{6h}, C^3_{6v} und D^2_{3h} in Betracht.

4. Aus Patterson-Projektionen längs [001] und [110] konnte eine Näherungsstruktur hergeleitet werden. Demnach kristallisiert $RuBr_3$ im TiJ_3-Typ[3] mit der

Raumgruppe D^3_{6h}. Die sechszählige Punktlage 6(g) ist mit 6 Bromatomen und die zweizählige Punktlage 2(b) mit 2 Rutheniumatomen besetzt. Danach haben nur die Bromatome einen freien Parameter, der durch Least-Squares-Refinement zu x = 0,3105 bestimmt wurde. Der Zuverlässigkeitsfaktor R_1 betrug 0,071 für 61 beobachtete unabhängige Reflexe.

5. Anhand von Pulveraufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß β-$RuCl_3$ und RuJ_3 mit $RuBr_3$ isotyp sind. Die hexagonalen Zelldaten betragen für β-$RuCl_3$: a = 6,125, c = 5,655 Å, c/a = 0,923, Z = 2 und für RuJ_3: a = 6,98, c = 6,23 Å, c/a = 0,8925, Z = 2. Für beide Verbindungen wurden die besten Intensitätsübereinstimmungen bei einem Halogenparameter von x = 0,3105, wie beim $RuBr_3$, festgestellt. Die Ru-Ru-Abstände von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 sind die kürzesten Metall-Metall-Abstände, die bei Verbindungen des TiJ_3-Typs bisher gefunden wurden: Ru-Ru = 2,83 bzw. 2,93 bzw. 3,12 Å.

6. Auf überbelichteten Guinier- und Einkristallaufnahmen von $RuBr_3$ waren zusätzliche schwache Reflexe ("Überstrukturreflexe") zu erkennen, die durch Verdopplung der hexagonalen a-Gitterkonstanten indiziert werden konnten. Durch ausführliche Untersuchungen an einer nur 8 µ dicken, unverzwillingten

Kristallnadel konnte nachgewiesen werden, daß die Symmetrie der Feinstruktur nicht hexagonal ist, wie fälschlicherweise bei Verbindungen des TiJ_3-Typs angenommen wurde[4)5)]. Die rhombische Elementarzelle hat die Abmessungen: a = 6,47 (= a_{hex}), b = 11,205 (= $a_{hex}\sqrt{3}$), c = 5,855 Å (= c_{hex}); Z = 4. Es wurden insgesamt 76 unabhängige Feinstrukturreflexe beobachtet mit der Auslöschungsbedingung k + l = 2n + 1 für (0kl)-Reflexe. Als mögliche Raumgruppen für die Feinstruktur kamen C^7_{2v} und D^{13}_{2h} in Betracht.

7. Aus Patterson-Schnitten und -Projektionen ließ sich eine Ru-Ru-Paarbildung ableiten. Die daraus resultierende Oktaederverzerrung konnte mittels "trial and error"-Methoden aufgeklärt werden. Durch Least-Squares-Refinement wurde für die 76 beobachteten von 186 möglichen Feinstrukturreflexen ein in Anbetracht der Abschätzgenauigkeit zufriedenstellender R_1-Wert von 0,152 erreicht.

8. Die Feinstruktur kann durch folgende Variation der Pseudostruktur veranschaulicht werden: Die übereinanderliegenden Ru-Atome rücken paarweise auf 2,74 Å zusammen; der grössere Ru-Ru-Abstand beträgt 3,12 Å. Die zwischen den zusammengerückten

Ru-Atomen befindliche Dreieranordnung der Br-Atome wird auseinandergedrückt. Aus räumlichen Gründen kommt es weiterhin zu einem geringfügigen keilförmigen Ineinanderschieben je zweier Fronten von Oktaederketten.

9. Magnetische Messungen ergaben molare Suszeptibilitäten in der Grössenordnung des Diamagnetismus, für $RuBr_3$: $\chi(20^{\circ}C) = -23 \cdot 10^{-6}$, $\chi(-183^{\circ}C) = -30 \cdot 10^{-6}$, für RuJ_3: $\chi(20^{\circ}C) = -14 \cdot 10^{-6}$, $\chi(-183^{\circ}C) = 91 \cdot 10^{-6}$. Diese Werte entsprechen dem Ergebnis der Feinstrukturanalyse und bestätigen die Ru-Ru-Paarbildung.

1. Einleitung

1956 wurde von E. HOLZE und W. KLEMM[3] ein neuer AB_3-Gittertyp am Beispiel der Trihalogenide des Zirkoniums und Titans beschrieben. Die hexagonale Struktur dieser nadelförmig kristallisierenden Verbindungen unterscheidet sich grundsätzlich von den Schichtengittern. Im sogenannten TiJ_3-Typ liegen die Metallatome längs der c-Achse in Lücken benachbarter Oktaeder mit gemeinsamen Flächen. Inzwischen kennt man unter den Trihalogeniden der Übergangselemente weitere Vertreter dieses Typs. Eigene, vorläufige Untersuchungen[6][7] hatten ergeben, daß mit großer Sicherheit auch $RuBr_3$, RuJ_3 und β-$RuCl_3$ diese Struktur besitzen.

In der folgenden Tabelle sind die im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen aufgeführt. Sie zeichnen sich durch anomale magnetische Eigenschaften aus.

Verbindung	Literatur	B.M. bei 100°K	B.M. bei 300°K
β-$TiBr_3$	3)	1,2	0,8
TiJ_3	3)5)	0,6	0,4
$ZrCl_3$	3)8)9)	1,8	1,1
$ZrBr_3$	3)8)	2,1	1,3
ZrJ_3	3)8)	2,3	1,4
$MoBr_3$	4)	1,2	0,3
MoJ_3	10)	1,4	0,3
NbJ_3	11)		
HfJ_3	8)		

Wie die Zusammenstellung zeigt, besitzen diese Stoffe ein unerwartet geringes und stark temperaturabhängiges magnetisches Moment. Auch β-$RuCl_3$[12] und $RuBr_3$[6] weisen nicht den zu erwartenden Paramagnetismus auf; $RuBr_3$ hat sogar einen negativen Suszeptibilitätswert.

Vom $RuCl_3$ existiert noch eine weitere Modifikation, die das Schichtengitter des $CrCl_3$[13] bzw. $AlCl_3$[14] zeigt. Dieses α-$RuCl_3$ besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 2{,}28$ B.M.[14)15)], entsprechend einer d_ε^5-Konfiguration des Ru^{3+}-Ions.

Die anomalen magnetischen Eigenschaften der im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen sind offenbar strukturbedingt und lassen sich aus den geringen Abständen innerhalb der Metallketten erklären. Es können Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten derart, daß

1. die atomaren magnetischen Momente der Me^{3+}-Ionen untereinander in antiferromagnetischer Wechselwirkung stehen (entweder direkt oder durch Superaustausch mittels der Anionen), oder daß
2. diskrete Me_2-Gruppierungen mit einer Metall-Metall-Bindung vorliegen, die kein magnetisches Moment besitzen.

E. HOLZE[3] hatte das Vorhandensein eines zusätzlich beobachteten Reflexes in Pulveraufnahmen auf Me_2-Paar-

bildung zurückgeführt. Diese Annahme wurde später von L.F. DAHL, T. CHIANG, P.W. SEABAUGH und E.M. LARSEN[8] bestritten. Auf Einkristallaufnahmen von $MoBr_3$[4], NbJ_3[11] und TiJ_3[5] waren tatsächlich zusätzliche schwache Reflexe zu beobachten, die scheinbar eine Verdopplung der hexagonalen a-Gitterkonstanten erforderten. Daraus kann man schließen, daß der in der bisherigen Form beschriebene TiJ_3-Typ eine Pseudostruktur ist, die sich aber nicht wesentlich von der Feinstruktur unterscheiden dürfte. Die Feinstruktur stellt ein diffiziles Problem dar und konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Sie gab mehrfach Anlaß zu Diskussionen und Spekulationen.

Diese interessante Problemstellung war der Ausgangspunkt zu einer ausführlichen röntgenographischen Strukturuntersuchung an $RuBr_3$-Einkristallen.

2. Darstellung und Eigenschaften der Trihalogenide des Rutheniums

2.1 Ruthenium(III)-bromid

Zum ersten Mal wurde $RuBr_3$ 1904 von J.L. HOWE[16] und A. GUTBIER, C. TRENKNER[2)17)18)] hergestellt, indem sie Ruthenium(III)-hydroxid oder eine wässrige Lösung von Rutheniumtetroxid mit Bromwasserstoffsäure reagieren ließen. Das beim Eindampfen erhaltene Reaktionsprodukt hält Wasser und Bromwasserstoffsäure hartnäckig zurück.

F. KRAUSS und H. KÜKENTHAL[19)] setzten 1924 Ruthenium(III)-hydroxid mit gasförmigem Bromwasserstoff bei 110°C um und erhielten ein hygroskopisches Produkt der Zusammensetzung des $RuBr_3$.

A. GUTBIER und C. TRENKNER[2)] untersuchten 1924 die direkte Bromierung von Ruthenium im strömenden System; sie erreichten - zwischen 400 und 500°C - jedoch nur einen Umsatz von 17 %. Erst 1961 wurde eine Bromierung im geschlossenen System von S.A. SCHUKAREV, N.I. KOLBIN und A.N. RYABOV[1)] beschrieben. Die Autoren[1)] konnten wasserfreies $RuBr_3$ aus den Elementen im Bombenrohr bei 20 atm und 450°C herstellen. Das dunkelbraune Pulver ist unlöslich in kochendem Wasser, konzentrierter Natri-

umhypochloritlösung, Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit des nach den älteren Verfahren hergestellten $RuBr_3$ erklären die Autoren damit, daß dieses - wie sie nachweisen konnten - noch 1 - 2 % Wasser und Alkali enthält.

Die Angaben von SHCHUKAREV, KOLBIN und RYABOV[1] zur Darstellung von wasserfreiem $RuBr_3$ konnten in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. In einer Versuchs-

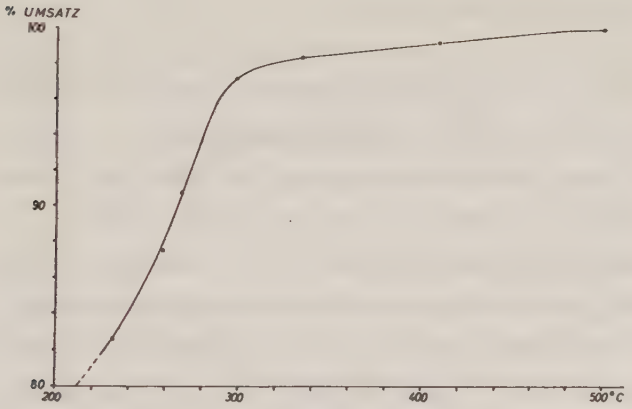

Abb. 1: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei der Bromierung von Ruthenium im geschlossenen System.

reihe (s. Abb. 1) wurde festgestellt, daß bei einem

Reaktionsdruck von 15 atm. der Bromierungsgrad zunächst mit der Temperatur stark ansteigt. Bei 300°C sind bereits 98 % des Metalls bromiert; zum vollständigen Umsatz ist dann jedoch noch eine Temperatursteigerung von etwa 200°C notwendig. Das bei 500°C im Bombenrohr gewonnene Reaktionsprodukt ergab folgende Analyse:

gef.:	Ru 29.45 %	ber. für $RuBr_3$:	Ru 29.63 %
	Br 69.25 %		Br 70.37 %

Das Pulver ist gut kristallin und erzeugt ein linienreiches Röntgendiagramm.

Einkristalle von $RuBr_3$ wurden durch chemische Transportreaktionen[20] im geschlossenen System erhalten. Für einen chemischen Transport über $RuBr_4$ als flüchtige Zwischenverbindung sprechen die Arbeiten von KOLBIN, RYABOV und SAMOILOV[21], die beim Erhitzen von $RuCl_3$ im Chlorstrom aus den Reaktionsdämpfen $RuCl_4$ auskondensieren konnten. Das in eine evakuierte Quarzampulle eingefüllte $RuBr_3$ wird im natürlichen Temperaturgefälle eines Röhrenofens aus der heißen Zone (etwa 700°C) zum kälteren Ampullenende hin transportiert, entsprechend einer endothermen Transportreaktion. Es entstanden Kristalle in der Form 1 - 5 mm langer Nadeln, die bei schnellem Transport ein dichtes Haufwerk bilden.

2.2 Ruthenium(III)-jodid

Rutheniumtrijodid wurde bereits 1854 vom Entdecker des Rutheniums C. CLAUS beschrieben[22)23)]. RuJ_3 ist wasserunlöslich und kann durch eine einfache Fällungsreaktion aus Rutheniumchlorid und Kaliumjodid hergestellt werden[2)24)].

Um den besonderen Reinheitsanforderungen einer magnetischen Messung zu genügen, wurde zur Darstellung von RuJ_3 folgendermaßen verfahren: Frisch destilliertes RuO_4 wurde in konzentrierte Salzsäure eingeleitet und die so erhaltene Rutheniumchloridlösung in der Siedehitze mit Kaliumjodidlösung versetzt. Man beobachtet dabei die Freisetzung von Jod, welche die vollständige Reduktion des Rutheniums in die Oxydationsstufe drei erfordert. Zur Förderung der Kristallisation wurde die Reaktionslösung mindestens einen Tag lang stehengelassen, ehe der sehr feinteilige schwarze Niederschlag abgetrennt wurde. Zur Entfernung des Jods muß gründlich mit KJ-Lösung und Alkohol ausgewaschen werden. Die Analyse ergab folgende Werte:

gef.:	Ru 20,45 %	ber. für RuJ_3:	Ru 20,97 %
	J 79,17 %		J 79,03 %

Das Debyeogramm des so gewonnenen RuJ_3 zeigt sieben verschwommene Linien und eignet sich nicht zur Struk-

turauswertung. Versuche, die Kristallinität von RuJ_3 durch Tempern zu verbessern, waren erfolglos. Ebenfalls ohne Erfolg blieben Versuche, durch chemische Transportreaktionen[20] Einkristalle von RuJ_3 zu gewinnen. In beiden Fällen dürfte es sich ungünstig auswirken, daß sich RuJ_3 bereits bei etwa 240°C zu zersetzen beginnt, wie das Thermogramm der Differential-Thermoanalyse ausweist.

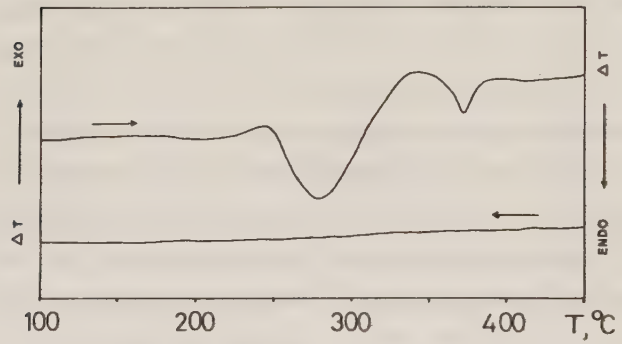

Abb. 2: Thermogramm von RuJ_3.

Es blieb nun nur noch die Möglichkeit, durch eine andere Darstellungsmethode gut kristallisiertes RuJ_3 zu gewinnen. Nach SHCHUKAREV, KOLBIN und RYABOV[25] tritt beim Erhitzen von Ruthenium mit Jod bei 500°C und 20 atm keine Reaktion ein. Nach unseren Erfahrungen bei der Chlorierung und Bromierung des Ru-Metalls mußten wir je-

doch annehmen, daß auch Jod und Ruthenium direkt miteinander zu reagieren vermögen; eine systematische Untersuchung der direkten Jodierung von Ruthenium im geschlossenen System bestätigte diese Annahme.

In einer Versuchsreihe wurde Ruthenium mit einem Überschuß Jod im evakuierten Bombenrohr erhitzt.

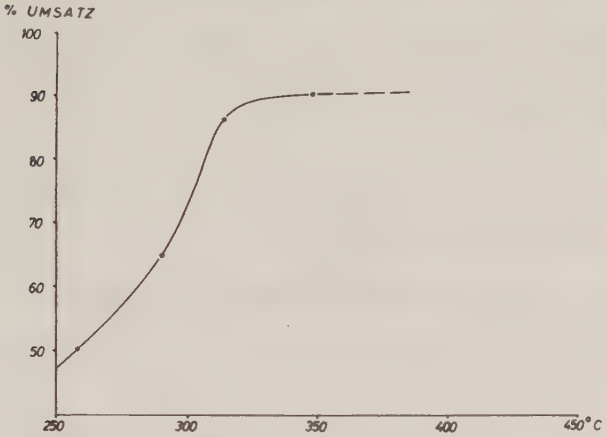

Abb. 3: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei der Reaktion von Ruthenium mit Jod im geschlossenen System.

Abb. 3 zeigt, daß die Jodierung von Ruthenium in flüssigem Jod bei 250°C einen Umsatz von etwa 50 % und bei 350°C einen Umsatz von etwa 90 % erreicht. Hochdruckversuche zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei höheren Tempera-

turen als 350°C wurden nicht durchgeführt; aus dem Kurvenverlauf der Abb. 3 kann man annehmen, daß auch bei höheren Temperaturen kein vollständiger Umsatz zu erreichen ist. Das bei 350°C gewonnene Reaktionsprodukt besteht aus etwa 90 % RuJ_3 und 10 % Ruthenium. Das Debyeogramm dieses Gemisches eignet sich zur genauen Auswertung. Es enthält neben schwachen Linien des Metalls 20 intensitätsstarke scharfe Reflexe die dem RuJ_3 zuzuordnen sind, wie ein Vergleich mit dem Debyeogramm des aus wässriger Lösung gewonnenen Produktes zeigt.

2.3 β-Ruthenium(III)-chlorid

Der Verlauf der direkten Chlorierung von Ruthenium wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren untersucht[10)11)12)26)27)].

Durch direkte Chlorierung des Metalls, die unterhalb 300°C einsetzt, sind die beiden Modifikationen von $RuCl_3$ darstellbar. α-$RuCl_3$ entsteht oberhalb 370°C in reiner Form. Dagegen wird die durch Chlorierung von Ruthenium unterhalb 350°C erhaltene β-Modifikation von allen Autoren als uneinheitlich beschrieben. Sie kann als ein Gemisch der eigentlichen β-Modifikation und einer röntgenamorphen hygroskopischen Substanz, die nach J.M. FLETCHER, E.W. HOOPER, K.R. HYDE[10)] sauer-

stoffhaltig ist, angesehen werden. Ausserdem liegen als Verunreinigungen nicht umgesetztes Ruthenium oder α-$RuCl_3$ vor.

J.M. FLETCHER, E.W. HOOPER und K.R. HYDE[10] konnten unter veränderten Versuchsbedingungen den Reinheitsgrad von β-$RuCl_3$ verbessern. Anhand von Guinier-Aufnahmen stellten sie fest, daß der Gehalt an α-$RuCl_3$ absinkt, wenn man lokale Überhitzung vermeidet. Gleichzeitig konnten sie eine Verringerung der Suszeptibilität des Reaktionsproduktes beobachten. Sie zogen daraus den - durch das Ergebnis dieser Arbeit unterstützten - Schluß, daß reines β-$RuCl_3$ diamagnetisch ist. Eine endgültige Entscheidung darüber kann nur durch magnetische Messungen an der reinen Substanz getroffen werden.

Da β-$RuCl_3$ durch direkte Chlorierung des Metalls nicht in reiner Form hergestellt werden kann, wurde nach einer neuen Darstellungsmethode Ausschau gehalten. Dabei ist zu beachten, daß wegen der irreversiblen Modifikationsänderung Temperaturen von 300°C nicht überschritten werden dürfen. Der Versuch, reines β-$RuCl_3$ durch chemische Transportreaktionen zu erhalten, schien im geforderten Temperaturbereich nicht erfolgversprechend und gelang nicht.

Beim Überleiten von Chlor über RuJ_3 war eine bei Zimmertemperatur sofort einsetzende Verdrängungsreaktion zu

beobachten. Das Jod wurde in Form des orangeroten, durch Analyse identifizierten JCl_3 in Freiheit gesetzt. Leider kann auch nach dieser Methode kein reines β-$RuCl_3$ hergestellt werden, da das Jod nicht vollständig durch Chlor ausgetauscht wird.

3. Bestimmung der hexagonalen Pseudostruktur an $RuBr_3$-Einkristallen

3.1 Zur Morphologie der Kristalle

Röntgenographische Untersuchungen an Ruthenium(III)-bromid sind bisher nicht bekanntgeworden. Lediglich eine zwölf Linien umfassende Pulveraufnahme wird in der Literatur angegeben[1]. Die durch chemische Transportreaktionen dargestellten $RuBr_3$-Einkristalle boten nun die Möglichkeit, eine genaue Strukturbestimmung vorzunehmen.

$RuBr_3$ kristallisiert in dünnen, bis 5 mm langen Nadeln. Die Kristalle sind schwarz und haben metallischen Glanz. Bei mechanischer Beanspruchung fasern sie leicht in Achsenrichtung auf, da sie meistens aus einem lockeren Verband von lamellenartigen Berührungszwillingen nach [001] bestehen. Wie Messungen am Reflexionsgoniometer

ergaben, haben die Nadeln die Form eines hexagonalen Prismas; der Normalenwinkel der Kristallflächen beträgt genau 60°. Nur zwei parallel zueinanderstehende Prismenflächen sind gut ausgebildet; die Nadeln haben also eine zusätzliche, schwach ausgeprägte Wachstumsneigung senkrecht zur Achsenrichtung. Die ausgebildeten Flächen zeigen eine deutliche Streifung in Richtung der Nadelachse. An grösseren Kristallen ist die flache Form der Nadeln mit bloßem Auge festzustellen. Diese morphologische Kristallgestalt liegt begründet in der später bewiesenen rhombischen Symmetrie der Feinstruktur.

3.2 Festlegung der Elementarzelle

$RuBr_3$ hat eine hexagonale Pseudostruktur. Die Weissenbergaufnahmen um [001] zeigen deutlich das Vorhandensein einer sechszähligen Achse, da sich alle Interferenzen im Abstand von 60° wiederholen. Die rohen Werte der Gitterkonstanten ergaben sich aus dem Drehkristalldiagramm: c aus den Schichtlinienabständen, a (=b) durch Indizierung aus den Äquatorreflexen. Die exakten Werte der Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung aus Guinieraufnahmen ermittelt. Die hexagonale Elementarzelle besitzt die Abmessungen:

$a = 6{,}47$ Å; $c = 5{,}85_5$ Å.

Auf der Guinieraufnahme von $RuBr_3$ waren sechs schwache Reflexe beobachtet worden, die nicht mit den angegebenen Gitterkonstanten indiziert werden konnten.

Tabelle 1: Netzebenenübersicht einer Guinieraufnahme von $RuBr_3$ (Cu - Kα - Strahlung).

h k i l	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$	h k i l	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1 0 $\bar{1}$ 0	5,616	5,604	1 1 $\bar{2}$ 3	1,6701	1,6709
0 1 1*	5,167	5,189	3 0 $\bar{3}$ 2	1,5743	1,5746
1 1 $\bar{2}$ 0	3,230	3,236	2 2 $\bar{4}$ 1	1,5588	1,5593
0 0 0 2	2,9215	2,9268	3 1 $\bar{4}$ 0	1,5559	1,5543
1 1 $\bar{2}$ 1	2,8313	2,8317	3 1 $\bar{4}$ 1	1,5020	1,5022
2 0 $\bar{2}$ 0	2,8002	2,8020	0 0 0 4	1,4636	1,4634
2 1 1*	2,7434	2,7454	2 1 $\bar{3}$ 3	1,4356	1,4351
1 0 $\bar{1}$ 2	2,5938	2,5943	2 2 $\bar{4}$ 2	1,4158	1,4159
1 1 $\bar{2}$ 2	2,1719	2,1705	4 0 $\bar{4}$ 0	1,4004	1,4010
2 1 $\bar{3}$ 0	2,1184	2,1181	3 1 $\bar{4}$ 2	1,3722	1,3727
2 0 $\bar{2}$ 2	2,0238	2,0240	2 0 $\bar{2}$ 4	1,2969	1,2971
2 1 $\bar{3}$ 1	1,9918	1,9917	3 2 $\bar{5}$ 0	1,2857	1,2857
0 1 3*	1,9240	1,9223	3 2 $\bar{5}$ 1	1,2550	1,2557
3 2 1*	1,9050	1,9063	2 2 $\bar{4}$ 3	1,2460	1,2454
3 0 $\bar{3}$ 0	1,8676	1,8680	2 1 $\bar{3}$ 4	1,2046	1,2040
1 2 3*	1,7712	1,7722	4 1 $\bar{5}$ 1	1,1973	1,1971
0 3 3*	1,7277	1,7295	3 2 $\bar{5}$ 2	1,1767	1,1771
3 1 $\bar{4}$ 2	1,7157	1,7159	3 0 $\bar{3}$ 4	1,1525	1,1520

* Feinstrukturreflexe mit rhombischer Indizierung

Ob es sich dabei um substanzeigene oder um von Verunreinigungen herrührende Linien handelte, sollte mittels stark überbelichteten Weissenbergaufnahmen entschieden werden. Tatsächlich wurden dabei zusätzliche Reflexe aufgefunden, welche eine Verdoppelung der a-Achse verlangen und die sechszählige Achse nicht zu zerstören schienen.

Durch eine für den weiteren Verlauf der Strukturbestimmung entscheidende Beobachtung konnte gezeigt werden, daß diese hohe Symmetrie der Feinstruktur nur vorgetäuscht wird, weil die meisten $RuBr_3$-Nadeln keine Einkristalle, sondern Berührungsviellinge sind. Überbelichtete Aufnahmen mit ungefiltertem Röntgenlicht an einer nur 8 μ dicken $RuBr_3$-Nadel zeigten, daß sich die zusätzlichen Reflexe nicht nach 60°, sondern nach 180° Drehung wiederholen. $RuBr_3$ besitzt also eine rhombische Symmetrie, die eine hexagonale Pseudosymmetrie enthält. Die rhombische Elementarzelle besitzt die Abmessungen:

$a = 6{,}47$ Å,	$b = 11{,}20_5$ Å,	$c = 5{,}85_5$ Å.
($\hat{=} a_{hex}$)	($\hat{=} a_{hex}\sqrt{3}$)	($\hat{=} c_{hex}$)

Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst die Bestimmung der Pseudostruktur. Die Feinstrukturanalyse baut auf dem darauf ermittelten Strukturmodell auf und wird folgerichtig im Anschluß daran beschrieben.

Der Inhalt der hexagonalen Zelle umfaßt 2 Formeleinheiten. Die hieraus berechnete Röntgendichte von 5,34 g/cm^3 stimmt befriedigend mit der pyknometrischen Dichte von 5,42 g/cm^3 [1] überein. Die rhombische Zelle ist doppelt so groß wie die hexagonale Zelle.

3.3 Diskussion der möglichen Raumgruppen

Auf Grund der systematischen Auslöschung (hOl) nur mit l = 2n kommen folgende drei Raumgruppen in Betracht: P 6_3/m c m – D^3_{6h}, P 6_3 c m – C^3_{6v}, P $\bar{6}$ c 2 – D^2_{3h}. Für jede dieser drei möglichen Raumgruppen müssen die beiden Ruthenium- und die sechs Bromatome pro Elementarzelle auf speziellen Punktlagen angenommen werden. Aus stereochemischen Überlegungen ergeben sich folgende speziellen Punktlagen:

P 6_3/m c m – D^3_{6h}

6 Br in 6 g: (x, 0, 1/4; 0, x, 1/4; $\bar{x}$, $\bar{x}$, 1/4;
$\bar{x}$, 0, 3/4; 0, $\bar{x}$, 3/4; x, x, 3/4)

2 Ru in 2 b: (0, 0, 0; 0, 0, 1/2)

P 6_3 c m – C^3_{6v}

6 Br in 6 c: (x, 0, z; 0, x, z; $\bar{x}$, $\bar{x}$, z;
$\bar{x}$, 0, 1/2+z; 0, $\bar{x}$, 1/2+z; x, x, 1/2+z)

2 Ru in 2 a: (0, 0, z; 0, 0, 1/2+z)

P $\bar{6}$ c 2 – D^2_{3h}

6 Br in 6 k: (x, y, 1/4; $\bar{y}$, x-y, 1/4; y-x, $\bar{x}$, 1/4;
y-x, y, 3/4; $\bar{y}$, $\bar{x}$, 3/4; x, x-y, 3/4)

2 Ru in 2 a: (0, 0, 0; 0, 0, 1/2)

Von den angegebenen Punktlagen haben die der Raumgruppe D^3_{6h} die höhere Symmetrie und lassen sich durch Parameterfestlegungen aus den Punktlagen der beiden anderen Raumgruppen herleiten.

3.4 Bestimmung der Näherungsstruktur

Zur Ermittlung der hexagonalen Pseudostruktur wurden die Intensitäten von etwa 300 Reflexen gemessen. Ausgewertet wurden Weissenbergaufnahmen der nullten bis dritten Schichtlinie bei Drehung um [001] und die h0l- und hhl-Reflexe von Precessionaufnahmen. Es wurde Intensitätsübereinstimmung beobachtet für folgende Reflexe:

$(h,k,l),(k,h,l),(h+k,\bar{h},l),(h+k,\bar{k},l),(k,\bar{h}-k,l),(h,\bar{h}-k,l)$.

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung sind nur 61 der photometrierten Reflexe unabhängig voneinander. Das Strukturfaktorquadrat F^2 ergab sich aus der Intensität durch Division mit dem LPG-Faktor; auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da die untersuchte Kristallnadel nur 0.008 mm dick war.

Als erste strukturanalytische Methode wurde die Patterson-Synthese angewandt, die bei einer so kleinen Zelle wie die von $RuBr_3$ zum Erfolg führen sollte. Abb. 4 zeigt die aus den F^2-Werten der 0. Schichtlinie berechnete Patterson-Projektion auf (001). Man kann daraus

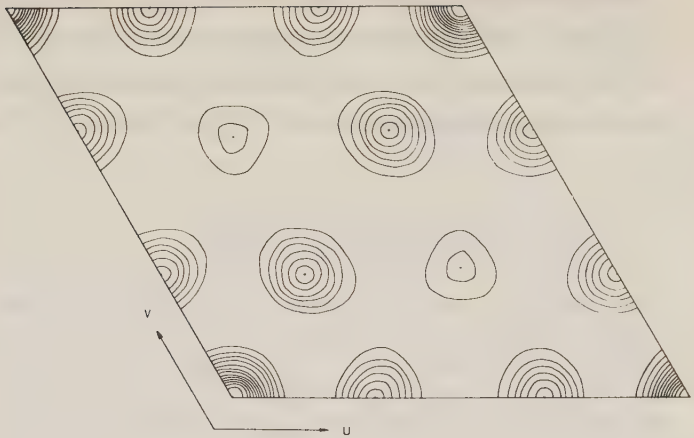

Abb. 4: Patterson-Projektion längs c auf die Ebene (001)(Pseudostruktur).

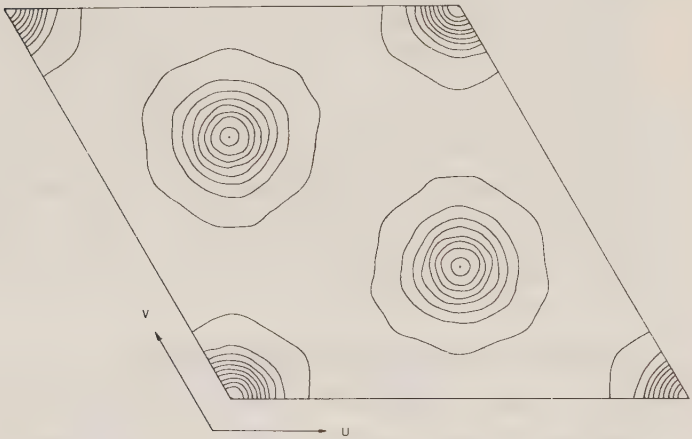

Abb. 5: Erweiterte Patterson-Projektion mit den Intensitäten der ersten Schichtlinie (Pseudostruktur).

sehr schön eine oktaedrische Anordnung der Maxima erkennen. Abb. 5 gibt eine erweiterte Patterson-Projektion wieder, die aus den F^2-Werten der 1. Schichtlinie erhalten wurde. Daraus kann direkt der Abstand zwischen den auf gleicher z-Höhe gelegenen Br-Atomen, die eine Dreieranordnung bilden, entnommen werden.

Die beiden Diagramme lassen bereits die wesentlichen Elemente der $RuBr_3$-Struktur erkennen: Die Ru-Atome sind oktaedrisch von Br-Atomen umgeben; die Oktaeder sind über Flächen verknüpft und setzen sich in z-Richtung kettenförmig fort. Unbekannt sind noch die z-Parameter der Bromschichten und der Rutheniumionen. Darum wurden noch Patterson-Projektionen mit w-Vektoren angefertigt. (Diese Diagramme werden später unter den Gesichtspunkten der Feinstruktur genauer untersucht). Daraus kann man ersehen, daß die Bromschichten voneinander den Abstand z = 1/2 haben, und daß sich die Rutheniumionen genau in oktaedrischen Lücken befinden.

3.5 Verfeinerung der Struktur

Auf Grund der Patterson-Synthese kann die hexagonale Pseudostruktur von $RuBr_3$ durch die oben angegebenen speziellen Punktlagen der Raumgruppe D^3_{6h} beschrieben und dem TiJ_3-Typ zugeordnet werden. Demnach besitzen nur die Bromatome einen gemeinsamen freien Struktur-

parameter. Der rohe Wert dieses x-Parameters wurde aus der Patterson-Projektion auf (001) zu 0,312 durch Interpolation ermittelt.

Dieser Wert kann durch Berücksichtigung aller beobachteten, nicht nur der hk0-, Reflexe genauer berechnet werden. In einem so einfachen Fall könnte jede dreidimensionale Verfeinerungsmethode angewendet werden. Durch Least-Squares-Refinement wurde für den x-Parameter der Bromatome ein Wert von 0,3105 ermittelt. Gleichzeitig wurden die Koeffizienten B_n der isotropen Temperaturfaktoren $\exp(-B_n \sin^2\vartheta/\lambda^2)$ für Ruthenium bzw. Brom zu 0,55 bzw. 0,95 bestimmt. Diese Werte konnten bei der Verfeinerung der Feinstruktur beibehalten werden. Tabelle 2 gibt die abschliessende Strukturfaktorenberechnung wieder.

Tabelle 2: Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren (Pseudostruktur)

h k i l	F_c	F_o	h k i l	F_c	F_o
1 0 $\bar{1}$ 0	477	498	3 2 $\bar{5}$ 0	106	120
1 1 $\bar{2}$ 0	-63	62	3 3 $\bar{6}$ 0	587	566
2 0 $\bar{2}$ 0	232	261	4 0 $\bar{4}$ 0	466	481
2 1 $\bar{3}$ 0	278	315	4 1 $\bar{5}$ 0	10	0
2 2 $\bar{4}$ 0	-19	0	4 2 $\bar{6}$ 0	205	222
3 0 $\bar{3}$ 0	963	960	4 3 $\bar{7}$ 0	363	357
3 1 $\bar{4}$ 0	396	419	4 4 $\bar{8}$ 0	58	66

h k i l	F_c	F_o	h k i l	F_c	F_o
5 0 $\bar{5}$ 0	82	35	6 0 $\bar{6}$ 1	0	0
5 1 $\bar{6}$ 0	104	124	6 1 $\bar{7}$ 1	87	97
5 2 $\bar{7}$ 0	23	54	0 0 0 2	-491	516
5 3 $\bar{8}$ 0	47	35	1 0 $\bar{1}$ 2	279	282
6 0 $\bar{6}$ 0	495	458	1 1 $\bar{2}$ 2	694	650
6 1 $\bar{7}$ 0	254	261	2 0 $\bar{2}$ 2	423	429
7 0 $\bar{7}$ 0	355	319	2 1 $\bar{3}$ 2	332	317
0 0 0 1	0	0	2 2 $\bar{4}$ 2	535	480
1 0 $\bar{1}$ 1	0	0	3 0 $\bar{3}$ 2	-319	312
1 1 $\bar{2}$ 1	-712	650	3 1 $\bar{4}$ 2	143	169
2 0 $\bar{2}$ 1	0	0	3 2 $\bar{5}$ 2	351	365
2 1 $\bar{3}$ 1	-152	184	3 3 $\bar{6}$ 2	-163	158
2 2 $\bar{4}$ 1	503	442	4 0 $\bar{4}$ 2	46	63
3 0 $\bar{3}$ 1	0	0	4 1 $\bar{5}$ 2	419	417
3 1 $\bar{4}$ 1	100	138	4 2 $\bar{6}$ 2	198	199
3 2 $\bar{5}$ 1	139	146	4 3 $\bar{7}$ 2	3	0
3 3 $\bar{6}$ 1	14	0	5 0 $\bar{5}$ 2	336	359
4 0 $\bar{4}$ 1	0	0	5 1 $\bar{6}$ 2	276	276
4 1 $\bar{5}$ 1	-382	380	5 2 $\bar{7}$ 2	313	291
4 2 $\bar{6}$ 1	-151	168	6 0 $\bar{6}$ 2	-116	95
4 3 $\bar{7}$ 1	43	40	6 1 $\bar{7}$ 2	79	80
4 4 $\bar{8}$ 1	-201	164	0 0 0 3	0	0
5 0 $\bar{5}$ 1	0	0	1 0 $\bar{1}$ 3	0	0
5 1 $\bar{6}$ 1	-186	190	1 1 $\bar{2}$ 3	559	593
5 2 $\bar{7}$ 1	244	229	2 0 $\bar{2}$ 3	0	0
5 3 $\bar{8}$ 1	90	69	2 1 $\bar{3}$ 3	129	153

h k i l	F_c	F_o	h k i l	F_c	F_o
2 2 $\bar{4}$ 3	-423	432	4 2 $\bar{6}$ 3	143	167
3 0 $\bar{3}$ 3	0	0	4 3 $\bar{7}$ 3	-30	39
3 1 $\bar{4}$ 3	-80	103	5 0 $\bar{5}$ 3	0	0
3 2 $\bar{5}$ 3	-111	115	5 1 $\bar{6}$ 3	171	161
3 3 $\bar{6}$ 3	-6	0	5 2 $\bar{7}$ 3	-207	183
4 0 $\bar{4}$ 3	0	0	6 0 $\bar{6}$ 3	0	0
4 1 $\bar{5}$ 3	337	328	6 1 $\bar{7}$ 3	-69	78

Als Zuverlässigkeitsfaktor wurde der Ausdruck

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_c|}$$

verwendet. R_1' berücksichtigt hierbei alle möglichen und R_1 nur die tatsächlich beobachteten Reflexe. Diese Werte betrugen für 61 beobachtete von 80 möglichen Reflexen: $R_1 = 0{,}071$, $R_1' = 0{,}074$.

Abb. 6: Elektronendichteprojektion von $RuBr_3$ auf (001) (Pseudostruktur).

4. Isotypiebeziehung zwischen den Trihalogeniden des Rutheniums

4.1 Magnetisches Verhalten von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3

Mit Hilfe der Zylindermethode wurden die Suszeptibilitäten von $RuBr_3$ und RuJ_3 bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs gemessen. Die Messungen wurden an sorgfältig präparierten Pulvern ausgeführt; die Herstellung ausreichender Mengen an $RuBr_3$-Einkristallen hätte zu einem allzu großen experimentellen Aufwand geführt.

	20°C		-183°C	
Substanz	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$
β-$RuCl_3$ [12]	+0,63	+130		
$RuBr_3$	-0,096	-23,1	-0,125	-30
RuJ_3	-0,035	-13,6	+0,19	+91

Die gemessenen Suszeptibilitäten liegen in der Grössenordnung des Diamagnetismus. Zum Vergleich seien die für reinen Diamagnetismus des Ru^{3+} und 3 Hal^- berechneten Werte angegeben[28]: χ_{mol} für $RuBr_3$ = $-131 \cdot 10^{-6}$ und χ_{mol} für RuJ_3 = $-179 \cdot 10^{-6}$. Es ist nicht auszuschliessen, daß der positive Magnetismus von RuJ_3 bei -183°C durch geringfügige paramagnetische Verunreinigungen verursacht wurde.

β-$RuCl_3$ wurde von K.R. HYDE, E.W. HOOPER, J. WATERS und J.M. FLETCHER[12] magnetisch vermessen. β-$RuCl_3$, das stets mit geringen Mengen metallischen Rutheniums und α-$RuCl_3$ verunreinigt ist, zeigte mit zunehmender Reinheit abnehmende Suszeptibilität bis zu $\chi_{mol} = +130 \cdot 10^{-6}$. ($\chi_{mol}$ für reinen Diamagnetismus = $-101 \cdot 10^{-6}$ [28]). Die Autoren[12] nehmen deshalb an, daß β-$RuCl_3$ diamagnetisch ist.

Für Verbindungen des dreiwertigen Rutheniums ist ein Magnetismus von mindestens 1,73 B.M. zu erwarten, entsprechend einer d_ε^5-Konfiguration des Ru^{3+}-Ions. Mit $\mu = 2{,}28$ B.M. besitzt α-$RuCl_3$[14)15)] das erwartete magnetische Moment. Ganz anders verhalten sich dagegen β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3. Sie weisen einen vorläufig nicht erklärbaren Suszeptibilitätswert auf. $RuBr_3$ schließt sich damit den Eigenschaften der im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen an. β-$RuCl_3$ und RuJ_3 gaben durch ihr anomales magnetisches Verhalten den Hinweis auf eine eventuelle Isotypiebeziehung zu $RuBr_3$.

Zum Nachweis dieser Isotypiebeziehung wurde eine Strukturbestimmung aus Pulveraufnahmen des β-$RuCl_3$ und RuJ_3 vorgenommen.

4.2 Bestimmung der Elementarzellen

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 sind vergleichbar, wie ihre Strichdiagramme zeigen (Abb. 7). Intensitätsunterschiede gleich indizierter Reflexe sind auf Grund der verschiedenen Atomformfaktoren der Anionen erklärbar.

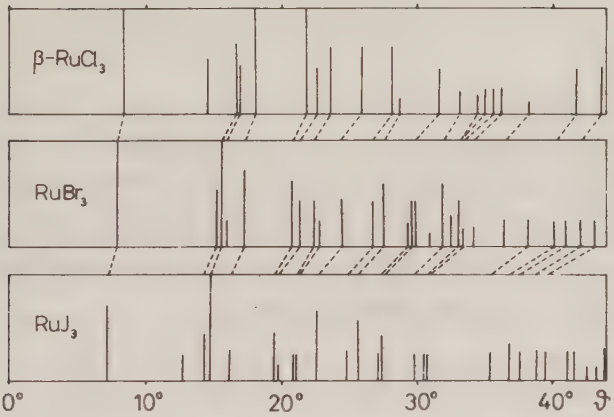

Abb. 7: Pulveraufnahmen der isotypen Verbindungen β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 (Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen).

Beim Versuch, die Pulveraufnahmen von β-$RuCl_3$ und RuJ_3 zu indizieren, wurde die Annahme gemacht, daß die beiden Verbindungen hexagonal kristallisieren und Elementarzellen

etwa gleicher Größe wie $RuBr_3$ besitzen. Anhand der Hullschen Kurven konnte eine Indizierung durchgeführt werden. Die exakten Werte der Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung aus Guinieraufnahmen bestimmt. Aus den Tabellen 10 und 11 auf Seite 67 kann man die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Netzebenenabständen ersehen. Die hexagonalen Elementarzellen haben folgende Abmessungen:

β-$RuCl_3$:	$a = 6{,}12_5$ Å,	$c = 5{,}65_5$ Å
RuJ_3:	$a = 6{,}98$ Å,	$c = 6{,}23$ Å

Ob β-$RuCl_3$ und RuJ_3, wie $RuBr_3$, eine rhombische Feinstruktur besitzen, konnte nicht entschieden werden, da β-$RuCl_3$ und RuJ_3 keine ausreichend scharfen Pulveraufnahmen lieferten, auf denen die schwachen zusätzlichen Reflexe erkennbar gewesen wären.

Die hexagonalen Zellen enthalten je zwei Formeleinheiten. Für RuJ_3 läßt sich daraus eine Röntgendichte von 6,08 g/cm^3 berechnen. Die von KOLBIN und RYABOV[27] ermittelte pyknometrische Dichte von 5,25 g/cm^3 ist wahrscheinlich deswegen so gering, weil die untersuchte Substanz äußerst feinteilig war. β-$RuCl_3$ hat eine Röntgendichte von 3,75 g/cm^3. Die pyknometrische Dichte wurde von KOLBIN und RYABOV[27] zu 3,73 g/cm^3 bestimmt.

4.3 Die Struktur von β-$RuCl_3$ und RuJ_3

Ähnliche magnetische Eigenschaften, gleiches Kristallsystem, Elementarzellen gleicher Grössenordnung und die für das hexagonale System ungewöhnliche Zahl der Formeleinheiten 2 weisen auf die Isotopiebeziehung zwischen β-$RuCl_3$, RuJ_3 und $RuBr_3$ hin. Der Beweis dafür muß aber durch die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten erbracht werden.

Für β-$RuCl_3$ und RuJ_3 wurden Intensitätsberechnungen durchgeführt unter Annahme gleicher Strukturparameter wie beim $RuBr_3$. In den Tabellen 3 und 4 wird nachgewiesen, daß bei einem Halogenparameter von x = 0,3105 (Raumgruppe D^3_{6h}) für beide Verbindungen zwischen berechneten und auf Pulveraufnahmen beobachteten Intensitäten zufriedenstellende Übereinstimmung besteht.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Intensitäten von β-$RuCl_3$ (Debye-Scherrer-Aufnahme mit Cu-Kα-Strahlung).

h k i l	d (Å)	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
1 0 $\bar{1}$ 0	5,304	1000	st.st.st.
1 1 $\bar{2}$ 0	3,062	63	s.
0 0 0 2	2,8280	0	-
1 1 $\bar{2}$ 1	2,6927	162	st.
2 0 $\bar{2}$ 0	2,6518	106	m.
1 0 $\bar{1}$ 2	2,4954	204	st.st.

h k i l	d (Å)	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
1 1 $\bar{2}$ 2	2,0775	248	st.st.
2 1 $\bar{3}$ 0	2,0045	105	m.
2 0 $\bar{2}$ 2	1,9344	126	st.
2 1 $\bar{3}$ 1	1,8894	5	-
3 0 $\bar{3}$ 0	1,7678	105	st.
2 1 $\bar{3}$ 2	1,6354	121	st.
1 1 $\bar{2}$ 3	1,6054	18	s.s.
2 2 $\bar{4}$ 0	1,5310	10	-
3 0 $\bar{3}$ 2	1,4990	5	-
2 2 $\bar{4}$ 1	1,4778	11	-
3 1 $\bar{4}$ 0	1,4709	48	m.
3 1 $\bar{4}$ 1	1,4236	1	-
0 0 0 4	1,4140	15	s.
2 1 $\bar{3}$ 3	1,3733	1	-
1 0 $\bar{1}$ 4	1,3663	31	s.
2 2 $\bar{4}$ 2	1,3464	45	s.
4 0 $\bar{4}$ 0	1,3259	19	s.
3 1 $\bar{4}$ 2	1,3050	36	s.
1 1 $\bar{2}$ 4	1,2837	10	-
2 0 $\bar{2}$ 4	1,2477	16	s.s.
3 2 $\bar{5}$ 0	1,2167	13	-
4 0 $\bar{4}$ 2	1,2005	10	-
3 2 $\bar{5}$ 1	1,1895	1	-
2 2 $\bar{4}$ 3	1,1885	4	-
3 1 $\bar{4}$ 3	1,1597	0	-
4 1 $\bar{5}$ 0	1,1573	8	-
2 1 $\bar{3}$ 4	1,1555	28	m.
4 1 $\bar{5}$ 1	1,1338	6	-
3 2 $\bar{5}$ 2	1,1177	37	m.
3 0 $\bar{3}$ 4	1,1042	34	m.
4 1 $\bar{5}$ 2	1,0711	39	m.
1 1 $\bar{2}$ 5	1,0611	3	-
5 0 $\bar{5}$ 0	1,0607	4	-

h k i l	d (Å)	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
2 2 $\bar{4}$ 4	1,0387	6	-
3 2 $\bar{5}$ 3	1,0223	1	-
3 3 $\bar{6}$ 0	1,0206	12	m.
3 1 $\bar{4}$ 4	1,0194	27	

(Systematisch ausgelöschte Reflexe sind nicht aufgeführt.)

Tabelle 4: Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Intensitäten von RuJ_3 (Debye-Scherrer-Aufnahme mit Cu-Kα-Strahlung).

h k i l	d (Å)	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
1 0 $\bar{1}$ 0	6,047	457	st.
1 1 $\bar{2}$ 0	3,491	53	s.
0 0 0 2	3,116	135	m.
1 1 $\bar{2}$ 1	3,046	1000	st.st.
2 0 $\bar{2}$ 0	3,023	8	-
1 0 $\bar{1}$ 2	2,7695	33	s.
1 1 $\bar{2}$ 2	2,3245	353	m.
2 1 $\bar{3}$ 0	2,2854	24	s.s.
2 0 $\bar{2}$ 2	2,1697	85	s.
2 1 $\bar{3}$ 1	2,1456	47	(durch Ru-Linie überlagert)
3 0 $\bar{3}$ 0	2,0155	286	st.
2 1 $\bar{3}$ 2	1,8428	67	s.
1 1 $\bar{2}$ 3	1,7850	189	m.
2 2 $\bar{4}$ 0	1,7455	5	-
3 0 $\bar{3}$ 2	1,6923	100	s.
2 2 $\bar{4}$ 1	1,6808	139	m.
3 1 $\bar{4}$ 0	1,6770	43	-
3 1 $\bar{4}$ 1	1,6194	10	-
0 0 0 4	1,5577	43	s.

h k i l	d (Å)	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
2 1 $\bar{3}$ 3	1,5371	15	-
2 2 $\bar{4}$ 2	1,5228	77	s.
4 0 $\bar{4}$ 0	1,5116	28	s.
1 0 $\bar{1}$ 4	1,5085	17	-
3 1 $\bar{4}$ 2	1,4767	1	-
1 1 $\bar{2}$ 4	1,4226	6	-
3 2 $\bar{5}$ 0	1,3872	0	-
2 0 $\bar{2}$ 4	1,3847	1	-
4 0 $\bar{4}$ 2	1,3600	1	-
3 2 $\bar{5}$ 1	1,3540	13	-
2 2 $\bar{4}$ 3	1,3363	58	s.
4 1 $\bar{5}$ 0	1,3195	2	-
3 1 $\bar{4}$ 3	1,3048	4	-
4 1 $\bar{5}$ 1	1,2908	91	m.-s.
2 1 $\bar{3}$ 4	1,2872	6	-
3 2 $\bar{5}$ 2	1,2672	39	s.
3 0 $\bar{3}$ 4	1,2325	98	s.
4 1 $\bar{5}$ 2	1,2150	60	s.
5 0 $\bar{5}$ 0	1,2093	0	-
1 1 $\bar{2}$ 5	1,1737	43	s.
3 3 $\bar{6}$ 0	1,1637	33	s.
2 2 $\bar{4}$ 4	1,1622	3	-
3 2 $\bar{5}$ 3	1,1536	8	-
3 3 $\bar{6}$ 1	1,1439	0	-
4 2 $\bar{6}$ 0	1,1427	3	-
3 1 $\bar{4}$ 4	1,1413	22	s.s.
5 0 $\bar{5}$ 2	1,1274	16	
4 2 $\bar{6}$ 1	1,1240	13	s.s.
4 1 $\bar{5}$ 3	1,1137	58	s.

(Systematisch ausgelöschte Reflexe sind nicht aufgeführt.)

4.4 Diskussion der gemeinsamen Struktur

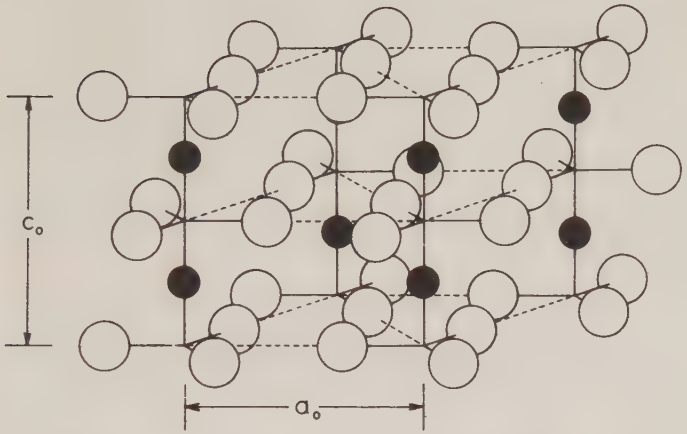

Abb. 8: Hexagonale Struktur von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 (TiJ_3-Typ).

Die Mehrzahl der Trihalogenide der Übergangsmetalle bilden Schichtengitter im BiJ_3- oder $CrCl_3$-Typ, deren Anionenteilgitter hexagonal bzw. kubisch dichteste Kugelpackungen darstellen. In diesen Strukturen besetzen die Kationen elektrostatisch ausgeglichene, gesetzmäßig gegeneinander verschobene Lagen.

Anders verhält es sich beim TiJ_3-Typ, in dem auch β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 kristallisieren. Die Anionen

bilden zwar auch eine hexagonale dichteste Kugelpackung, die große positive Ladung der Metallionen ist jedoch nicht gleichmäßig über das Gitter verteilt, sondern eindimensional fadenförmig angeordnet (s. Abb. 8). Infolge der elektrostatischen Anziehung dieser Kette werden die Anionen der nächsten Umgebung stark polarisiert und rücken näher an die Kationenkette heran. Dadurch wird die hexagonal dichteste Kugelpackung in der Weise verzerrt, daß die unbesetzten oktaedrischen Lücken größer sind als die besetzten. In Tabelle 5 sind alle Atomlagen der hexagonalen Elementarzelle für die untersuchten Trihalogenide des Rutheniums angegeben. Im idealen Fall der hexagonal dichtesten Kugel-

Tabelle 5: Atomlagen von β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3 in der hexagonalen Zelle.

Atom	x	y	z
Ruthenium (I)	0	0	0
Ruthenium (II)	0	0	0,5
Halogen (I)	0,3105	0	0,25
Halogen (II)	0	0,3105	0,25
Halogen (III)	0,3105	0,3105	0,75
Halogen (IV)	0,6895	0	0,75
Halogen (V)	0	0,6895	0,75
Halogen (VI)	0,6895	0,6895	0,25

packung haben die Halogenatome x- und y-Parameter von genau 1/3 bzw. 2/3.

In Tabelle 6 sind die wichtigsten Atomabstände wiedergegeben. Die Verzerrung des Aniongitters hat zur Folge, daß statt einem gemeinsamen vier verschiedene Halogenabstände vorkommen.

Tabelle 6: Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Atom	Bezugsatom	Abstand in Å bzw. Winkel		
		β-$RuCl_3$	$RuBr_3$	RuJ_3
Ru (I)	Ru (II)	2,83	2,93	3,12
	Hal (I)	2,37	2,49	2,67
Hal (I)	Hal (II)	3,29	3,48	3,75
	Hal (III)	3,41	3,55	3,79
	Hal (IV)	3,66	3,82	4,09
	Hal (VI)	3,66	3,87	4,18
Bindungswinkel:				
Hal(I)-Ru(II)-Hal(II)		88,06°	88,84°	89,38°
Hal(I)-Ru(II)-Hal(III)		91,96°	91,17°	90,63°

Die Ru-Ru-Abstände sind die kürzesten Metall-Metall-Abstände, die bei Verbindungen des TiJ_3-Typs bisher gefunden wurden.

4.5 Systematik des TiJ_3-Typs

In der unverzerrten TiJ_3-Struktur bilden die Halogenatome eine hexagonal dichteste Kugelpackung bei c/a = 0,942 und einem Halogenparameter von 1/3. Abweichungen von diesen Werten sind auf den Einfluß der Metallionen zurückzuführen. In Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten a und c, das c/a-Verhältnis und der Halogenparameter aller im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen aufgeführt.

Anhand homologer Reihen kann die Ionendeformation studiert werden, die in Änderungen der Gitterabstände zum Ausdruck kommt. Bei gleichen Halogenionen und Kationen derselben Periode kann man beobachten, daß mit zunehmender Ordnungszahl der Kationen, z.B. in der Reihe $ZrBr_3$, $MoBr_3$ und $RuBr_3$, eine Zellkontraktion eintritt. Dieser Effekt ist auf eine Zunahme der polarisierenden Wirkung des Kations infolge Abnahme des Kationenradius zurückzuführen. Das c/a-Verhältnis wird gleichzeitig verringert. Diese Stauchung des Anionengitters in der c-Richtung tritt auf, weil die elektrostatische Kraftwirkung zwischen Kationen und Anionen in dieser Richtung am größten ist.

Betrachtet man eine homologe Reihe mit gleichen Kationen und verschiedenen Halogenionen, so stellt man, z.B. in

Tabelle 7: Übersicht über die im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen.

Substanz	a	c	c/a	Parameter	Literatur
β-$TiCl_3$	6,27	5,82	0,928	0,315	29)
$ZrCl_3$	6,41	6,25	0,975	1/3	3)
	6,36	6,14	0,965	0,319	8)
	6,382	6,135	0,961	0,32	9)
β-$RuCl_3$	6,125	5,655	0,923	0,3105	
β-$TiBr_3$	6,69	6,13	0,916	0,318	3)
$ZrBr_3$	6,76	6,36	0,941	1/3	3)
	6,75	6,315	0,936	0,319	8)
$MoBr_3$	6,595	6,06	0,918	0,315	4)
$RuBr_3$	6,47	5,855	0,905	0,3105	
TiJ_3	7,13	6,49	0,910	0,314	3)
	7,146	6,502	0,910	0,3125	5)
ZrJ_3	7,33	6,73	0,918	1/3	3)
	7,25	6,64	0,916	0,325	8)
RuJ_3	6,98	6,23	0,893	0,3105	
HfJ_3	7,225	6,59	0,912	0,325	8)

der Reihe β-$RuCl_3$, $RuBr_3$ und RuJ_3, fest, daß mit zunehmender Polarisierbarkeit des Anions, also vom Chlorid zum Jodid, das c/a-Verhältnis abnimmt. Im RuJ_3 liegen von den im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen

nebeneinander das Kation mit der größten polarisierenden Wirkung und das Anion mit der größten Polarisierbarkeit vor; aus diesem Grund wurde beim RuJ_3 das geringste c/a-Verhältnis von 0,893 festgestellt, entsprechend einer sehr hohen Ionendeformation.

5. Bestimmung der rhombischen Feinstruktur von $RuBr_3$

5.1 Die "Überstrukturreflexe" des $RuBr_3$

Wie in Abschnitt 3.2 bereits beschrieben, besitzt $RuBr_3$ eine rhombische Feinstruktur mit den Zellabmessungen:

$a = 6{,}47$ Å, $b = 11{,}20_5$ Å, $c = 5{,}85_5$ Å.
($\hat{=} a_{hex}$) ($\hat{=} a_{hex}\sqrt{3}$) ($\hat{=} c_{hex}$)

Zu Umrechnungen zwischen hexagonalem und rhombischem Kristallsystem wurde die entsprechende Transformationsmatrix[30] verwendet.

Die Feinstruktur äußert sich im Auftreten zusätzlicher schwacher Reflexe (s. Abb. 9 und 10), deren Intensität nur etwa 1/100 der Hauptreflexe beträgt. Sie sollte auch in der Intensitätsverteilung der Hauptreflexe zum Ausdruck kommen; der Effekt ist jedoch so gering, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung von der Intensitätsverteilung einer sechszähligen Achse zu

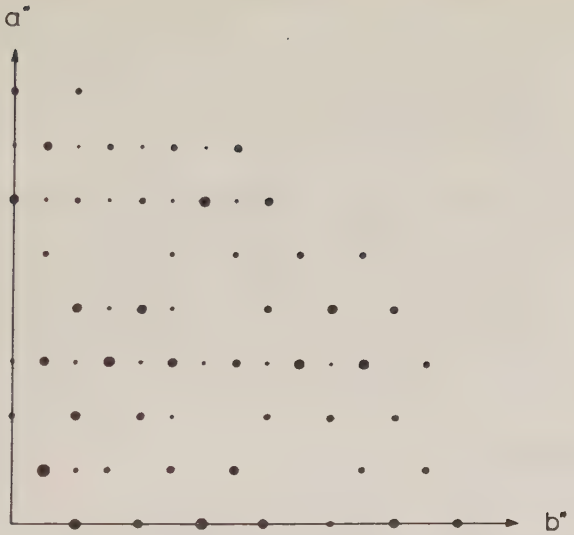

Abb. 9: Ausschnitt der reziproken Gitterebenen (001).

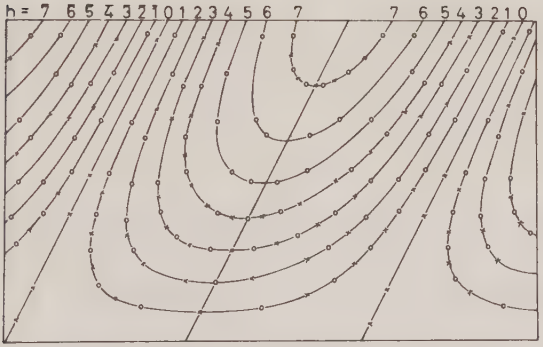

Abb. 10: Indizierungsschema einer Weissenbergaufnahme mit den hk3-Reflexen (O = Grundstrukturreflex, x = Feinstrukturreflex).

erkennen war. Das hat den Nachteil, daß nur die zusätzlichen schwachen Reflexe die Feinstruktur wiedergeben; deshalb wurden bei den meisten Berechnungen die Hauptreflexe nicht berücksichtigt.

Nur durch sorgfältige Untersuchungen konnten auf den überbelichteten Weissenbergaufnahmen der nullten bis dritten Schichtlinie von 186 möglichen 76 Feinstrukturreflexe beobachtet werden. Die Intensitäten dieser schwachen Reflexe konnten nur abgeschätzt werden und sind mit einem größeren Fehler behaftet als die der photometrierten Hauptreflexe.

5.2 Ableitung der Ru_2-Paarbildung

Die beobachtete Auslöschung (0kl) nur mit k + l = 2n ist gleichbedeutend mit dem Vorliegen einer (100)-Gleitspiegelebene. Als mögliche Raumgruppen kommen dafür nur die nicht zentrische C^7_{2v} und die zentrische D^{13}_{2h} in Betracht.

Die Patterson-Projektion auf die Gleitspiegelebene (100) (s. Abb. 11) zeigt bezüglich der Lage der Maxima keine Abweichung von der Pseudostruktur. Bei genauer Betrachtung des Diagramms kann man jedoch eine unterschiedliche Form der Maxima feststellen.

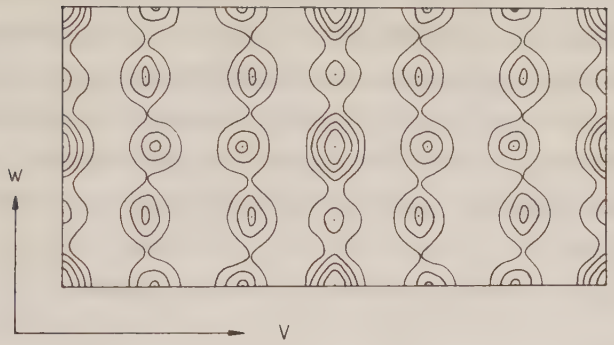

Abb. 11: Patterson-Projektion parallel a auf (100) (Feinstruktur).

Es kommen drei Katogerien von Vektoren vor: Ru-Ru-Vektoren, Br-Br-Vektoren und gemischte Ru-Br-Vektoren. Letztere liegen bei w = 0,25 bzw. 0,75 und haben in w-Richtung auseinandergezogene Maximaformen, genau wie die in [[0,0]], [[0,1/2]], [[1/2,0]], [[1/2,1/2]] liegenden Ru-Ru-Vektoren. Im Gegensatz dazu besitzen die Br-Br-Vektoren in w = 0 bzw. 1/2 mit v = 1/6, 2/6, 4/6 und 5/6 Maxima mit kreisförmigen Höhenlinien. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß die Ruthenium-atome im z-Parameter von den idealen Werten 0 und 1/2 abweichen.

Um diese Annahme zu beweisen, wurden zur besseren Auflösung der Maxima alle beobachteten Reflexe hinzugezogen. Es wurde ein Patterson-Schnitt längs [001] angefertigt. Wie aus Abb. 12 zu ersehen ist, gibt es tatsächlich zwei verschiedene Ru-Ru-Vektoren mit geringer Differenz zu w = 1/2. Um die Möglichkeit eines Abbrucheffektes auszuschließen, wurde ein entsprechendes Diagramm ohne die zusätzlichen schwachen Reflexe berechnet.

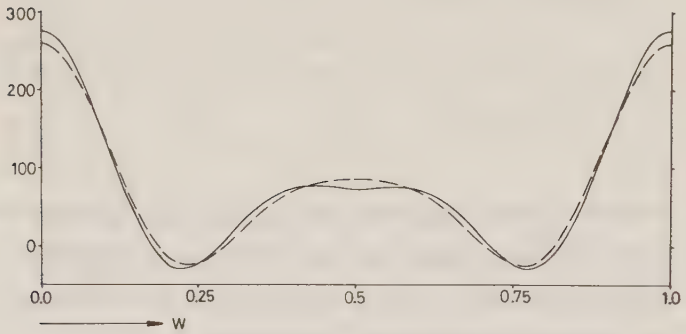

Abb. 12: Eindimensionaler Patterson-Schnitt P (0,0,w)
(--- aus den Grundstrukturreflexen berechnet,
—— unter Berücksichtigung aller beobachteten Reflexe berechnet).

5.3 Ableitung der Oktaederverzerrung

Damit war das Auftreten der (hkO)- und (hk2)-Reflexe mit h + k = 2n + 1 noch nicht erklärt. Die Feinstruktur muß also noch eine weitere Variation der Pseudostruktur, die x- und y-Parameter betreffend, aufweisen.

Patterson-Synthesen konnten hier nicht weiterhelfen, da sich die Vektoren zu sehr überlagern. Es mußte versucht werden, mittels "trial and error"-Methoden weiterzukommen.

Man kann sich überlegen, daß das Zusammenrücken der Rutheniumatome zur Folge hat, daß die dazwischen befindliche Dreieranordnung der Bromatome auseinandergedrückt wird. Ein Hinweis kann auch aus dem reziproken Gitter der (hkO)-Reflexe entnommen werden (s.Abb.9): Es sind dort nur Gittergeraden parallel b^* gut ausgebildet; demnach sind beim x-Parameter die größten Abweichungen von der Pseudostruktur zu erwarten.

Erst nach vielen Versuchen, im wesentlichen F-Berechnungen und Differential-Synthesen, konnte ein Feinstrukturmodell mit R_1 = 0,24 nur für die zusätzlichen Reflexe ermittelt werden. Daraus geht hervor, daß die zwischen den zusammengerückten Ru-Atomen befindliche Br-Dreieranordnung auseinandergedrückt wird und die im

Abstand von z = 1/2 benachbarte Dreieranordnung relativ dazu zusammenrückt. Aus räumlichen Gründen kommt es weiterhin zu einem geringfügigen keilförmigen Ineinanderschieben je zweier Fronten von Oktaederketten. Die Veränderungen der x- und y-Parameter gegenüber der Pseudostruktur sind in der Abb. 13 schematisch dargestellt.

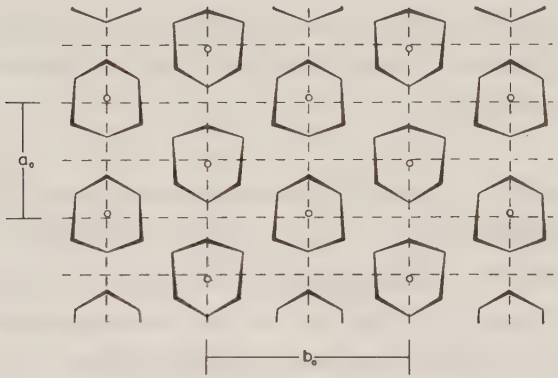

Abb. 13: Schematische Darstellung der Verschiebung und Verzerrung der Oktaederketten in der Feinstruktur.

5.4 Verfeinerung des Modells

Das so ermittelte Näherungsmodell kann durch die zentrosymmetrische Raumgruppe P $2_1/m$ $2_1/m$ 2/n - D^{13}_{2h} wie

folgt beschrieben werden (zentrosymmetrische Aufstellung):

8 Br in 4 f: $\pm$ [x, y, 1/4; x, 1/2-y, 1/4]

4 Ru in 4 e: $\pm$ [x, 1/4, z; x, 1/4, 1/2-z]

2 Br in 2 b: $\pm$ [x, 1/4, 3/4]

2 Br in 2 a: $\pm$ [x, 1/4, 1/4]

Die Verfeinerung des Ausgangsmodells bereitete Schwierigkeiten, da es 8 freie Parameter besitzt.
Zur Verfeinerung von Parametern standen folgende Methoden zur Verfügung:

1. Fourier-Methoden: Differenzen- und Differential-Synthesen,
2. Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Während man bei den Fourier-Methoden noch zu richtigen Lösungen kommt, auch wenn das Ausgangsmodell nur in groben Zügen mit der Kristallstruktur übereinstimmt, ist es bei der Anwendung der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate notwendig, daß das Ausgangsmodell weitgehend mit der Struktur übereinstimmt ($R_1 \leq 0{,}25$).

Trotz ungünstigem R_1-Wert von 0,24 konnte beim Least-Squares-Refinement eine Konvergenz erreicht werden, wenn die Parameter zunächst nur einzeln freigegeben wurden; dadurch war die Richtigkeit des Näherungs-

modells bewiesen. Nach mehreren Zyklen wurde ein optimaler R_1-Wert von 0,152 für die "Überstrukturreflexe" berechnet. In Anbetracht der Abschätzgenauigkeit kann dieser Wert als zufriedenstellend angesehen werden.

Folgende verfeinerte Atomparameter (Raumgruppe D^{13}_{2h}, zentrosymmetrische Aufstellung) wurden erhalten:

Atomsorte		x	y	z
4 Ru	in 4 e	$0{,}254_5$	1/4	$0{,}016_5$
2 Br (I)	in 2 a	0,571	1/4	1/4
2 Br (II)	in 2 b	-0,055	1/4	3/4
4 Br (III)	in 4 f	0,413	0,401	3/4
4 Br (IV)	in 4 f	0,089	$0{,}405_5$	1/4

In Tabelle 8 sind die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren der "Überstrukturreflexe" gegenübergestellt. Beim Vergleich der F_c- und F_o-Werte muß berücksichtigt werden, daß zwischen beobachteten und nicht beobachteten möglichen Reflexen meist nur eine kleine Intensitätsdifferenz liegt. Durch den Einfluß verschiedener Faktoren z.B. des LPG-Faktors kann kein unabhängiges F_c-Minimum als Kriterium für das Auftreten eines Reflexes angegeben werden. Dennoch kann man feststellen, daß nicht beobachtete Reflexe die geringsten F_c-Werte besitzen.

Tabelle 8: Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren der Feinstrukturreflexe von $RuBr_3$.

h	k	l	F_c	F_o	I_c	h	k	l	F_c	F_o	I_c
1	0	0	-1,4	-	8	6	1	0	14,6	16,2	101
1	2	0	3,6	2,4	34	6	3	0	-10,9	12,0	60
1	4	0	2,4	-	11	6	5	0	13,1	13,6	95
1	6	0	-2,0	-	4	6	7	0	-12,4	10,1	109
1	8	0	-7,8	-	37	7	0	0	11,8	14,5	87
1	10	0	-1,0	-	1	7	2	0	-10,7	10,6	75
1	12	0	5,4	-	18	7	4	0	7,5	7,5	43
2	1	0	0,9	-	2	7	6	0	-8,9	10,2	89
2	3	0	-1,7	-	4	8	1	0	0,8	-	1
2	5	0	-5,5	6,8	28						
2	7	0	-2,9	-	5	0	1	1	-6,6	2,5	306
2	9	0	5,6	-	16	0	3	1	6,3	-	88
2	11	0	6,3	-	22	0	5	1	-13,5	13,3	218
3	0	0	10,5	10,0	128	0	7	1	2,2	-	4
3	2	0	-12,8	11,7	174	0	9	1	1,0	-	1
3	4	0	11,9	11,0	119	0	11	1	12,0	10,9	77
3	6	0	-8,2	6,8	43	0	13	1	-3,9	-	14
3	8	0	8,8	8,4	40	1	0	1	-5,7	2,3	130
3	10	0	-8,0	9,1	34	1	1	1	-3,5	2,5	25
3	12	0	5,0	-	22	1	2	1	3,1	-	25
4	1	0	-4,8	-	18	1	4	1	-6,2	-	55
4	3	0	6,4	8,0	28	1	6	1	6,3	-	35
4	5	0	-9,4	7,1	51	1	8	1	0,7	-	0
4	7	0	1,9	-	2	1	10	1	3,6	-	7
4	9	0	-1,2	-	1	1	12	1	-6,5	-	28
5	0	0	0,4	-	0	2	1	1	12,5	11,4	281
5	2	0	-3,1	-	5	2	2	1	5,3	5,2	43
5	4	0	-0,7	-	0	2	3	1	-9,8	9,8	129
5	6	0	2,1	-	2	2	5	1	6,6	4,8	40
5	8	0	5,8	-	20	2	7	1	-10,2	8,1	67
5	10	0	0,4	-	0	2	9	1	8,8	-	40

h	k	l	F_c	F_o	I_c
2	11	1	-2,3	-	3
2	13	1	5,2	-	32
3	0	1	9,4	12,2	101
3	2	1	-11,3	13,6	132
3	4	1	5,1	-	21
3	6	1	-4,4	-	12
3	8	1	13,5	17,0	95
3	10	1	-3,9	-	8
3	12	1	-1,6	-	2
4	1	1	2,8	-	6
4	3	1	-0,3	-	0
4	5	1	5,1	-	15
4	7	1	-1,1	-	1
4	9	1	-2,2	-	3
4	11	1	-4,4	-	18
5	0	1	-6,3	-	22
5	2	1	8,2	10,8	37
5	4	1	-10,0	11,2	52
5	6	1	6,5	-	22
5	8	1	-4,1	-	10
5	10	1	7,3	-	55
6	1	1	9,4	11,2	45
6	3	1	-9,7	11,1	49
6	5	1	12,8	12,2	94
6	7	1	-6,2	-	29
6	9	1	4,2	-	26
7	0	1	-2,6	-	5
7	2	1	5,5	-	21
7	4	1	-3,9	-	13
7	6	1	1,1	-	2
8	1	1	-4,6	-	37
1	0	2	-2,6	-	25
1	2	2	0,7	-	1
1	4	2	-5,8	7,0	45
1	6	2	4,9	-	20
1	8	2	4,5	-	12
1	10	2	3,3	-	6
2	1	2	6,3	6,3	66
2	3	2	-5,3	5,9	35
2	5	2	11,1	9,4	107
2	7	2	-2,8	-	5
2	9	2	-0,4	-	0
2	11	2	-10,0	10,7	67
3	0	2	0,4	-	0
3	2	2	1,9	-	4
3	4	2	-1,9	-	3
3	6	2	-0,6	-	0
3	8	2	-1,0	-	1
3	10	2	1,2	-	1
4	1	2	-7,2	9,5	37
4	3	2	5,2	-	18
4	5	2	-1,6	-	2
4	7	2	7,5	-	30
4	9	2	-7,2	-	33
4	11	2	-1,5	-	3
5	0	2	-13,0	13,8	96
5	2	2	15,4	14,0	132
5	4	2	-11,3	11,0	69
5	6	2	9,1	8,8	47
5	8	2	-15,5	13,5	171
6	1	2	-0,4	-	0
6	3	2	-2,8	-	5
6	5	2	0,0	-	0
6	7	2	0,3	-	0
7	0	2	2,5	-	28
7	2	2	-3,4	-	10
7	4	2	5,9	-	7
0	1	3	-20,1	12,7	2338

h	k	l	F_c	F_o	I_c	h	k	l	F_c	F_o	I_c
0	3	3	18,9	14,0	659	3	6	3	-14,4	18,7	130
0	5	3	-10,9	-	122	3	8	3	4,5	-	12
0	7	3	17,5	22,8	213	3	10	3	-10,9	10,8	98
0	9	3	-17,8	24,6	190	3	12	3	13,9	11,4	538
0	11	3	4,2	-	14	4	1	3	-21,5	25,0	322
0	13	3	-9,2	10,0	206	4	3	3	18,8	19,3	230
1	0	3	-20,3	12,7	1362	4	5	3	-21,7	21,9	283
1	2	3	21,7	14,4	996	4	7	3	16,8	18,6	177
1	4	3	-17,6	16,1	374	4	9	3	-12,3	13,1	129
1	6	3	15,0	13,6	178	4	11	3	16,5	14,1	663
1	8	3	-18,5	20,8	210	5	0	3	-11,7	-	82
1	10	3	12,4	-	100	5	2	3	9,8	-	58
1	12	3	-7,8	-	71	5	4	3	-7,4	-	33
2	1	3	13,5	13,3	274	5	6	3	9,4	-	61
2	3	3	-14,3	15,3	233	5	8	3	-10,2	-	104
2	5	3	15,0	18,1	183	6	1	3	6,9	-	32
2	7	3	-9,6	-	58	6	3	3	-6,2	-	28
2	9	3	8,5	-	44	6	5	3	2,6	-	6
2	11	3	-12,1	10,4	92	6	7	3	-7,5	-	84
3	0	3	13,8	16,4	187	7	0	3	15,5	17,7	280
3	2	3	-11,7	12,7	124	7	2	3	-18,0	17,9	413
3	4	3	15,6	18,9	182	7	4	3	16,1	14,0	474

(Systematisch ausgelöschte Reflexe sind nicht aufgeführt.)

Der R_1-Wert für 76 beobachtete Reflexe von 186 möglichen beträgt 0,152. Dieser Wert gliedert sich im einzelnen wie folgt auf:

R_1 = 0,123 für 18 (hk0)-Reflexe von 47 möglichen,

R_1 = 0,181 für 18 (hk1)-Reflexe von 52 möglichen,

R_1 = 0,104 für 11 (hk2)-Reflexe von 42 möglichen,

R_1 = 0,164 für 29 (hk3)-Reflexe von 45 möglichen.

5.5 Die Metall-Metall-Bindung im $RuBr_3$

Die Oktaederverzerrung wird anhand der in Tabelle 9 wiedergegebenen Atomabstände und Bindungswinkel der Feinstruktur veranschaulicht.

Tabelle 9: Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel der Feinstruktur von $RuBr_3$.

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Häufigkeit
innerhalb der Oktaeder:			
Ru	Ru	$2{,}73_5$	2
Ru	Ru	3,12	2
Ru	Br (I)	2,46	4
Ru	Br (II)	2,54	4
Ru	Br (III)	2,52	8
Ru	Br (IV)	2,46	8
Br (I)	Br (III)	3,53	4
Br (I)	Br (IV)	3,57	4
Br (II)	Br (III)	3,47	4
Br (II)	Br (IV)	3,53	4
Br (III)	Br (III)	$3{,}38_5$	2
Br (III)	Br (IV)	3,60	4
Br (IV)	Br (IV)	$3{,}48_5$	2
zwischen den Oktaedern:			
Br (I)	Br (II)	3,80	2
Br (I)	Br (III)	3,91	4
Br (I)	Br (IV)	$3{,}77_5$	4
Br (II)	Br (III)	$3{,}83_5$	4
Br (II)	Br (IV)	$3{,}86_5$	4
Br (III)	Br (III)	3,84	2
Br (III)	Br (IV)	$3{,}88_5$ bzw. $3{,}90_5$	4
Br (IV)	Br (IV)	3,79	2

Bindungswinkel:

Br (I) - Ru - Br (III)	90,32°
Br (I) - Ru - Br (IV)	93,07°
Br (II) - Ru - Br (III)	86,58°
Br (II) - Ru - Br (IV)	89,90°
Br (III)- Ru - Br (III)	84,36°
Br (III)- Ru - Br (IV)	92,63°
Br (IV) - Ru - Br (IV)	90,20°

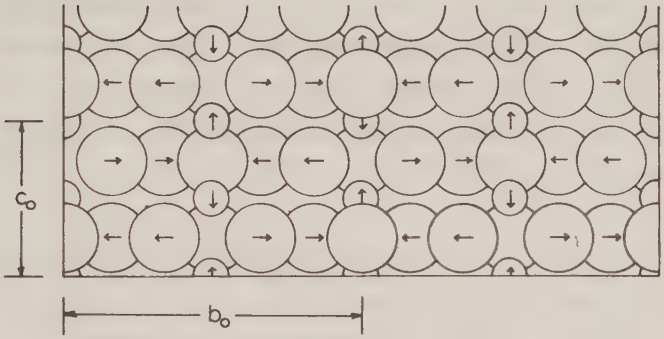

Abb. 14: Schematische Darstellung der Feinstruktur am Grundstrukturmodell. Aufriß der (100)-Fläche.

Wichtigstes Ergebnis der Feinstrukturanalyse ist der Nachweis der Ru_2-Paarbildung (s. Abb. 14). Beim gegenseitigen Zusammenrücken verlassen die Rutheniumatome die sterisch günstigsten Lagen in den Oktaederlücken der Anionen. Der damit verbundene Verlust an Gitter-

energie muß durch eine zusätzliche Energie aufgewogen werden. Als treibende Kraft der $RuBr_3$-Gitterverzerrung kommt das Auftreten einer Metall-Metall-Bindung in Betracht. PAULING[31] bezeichnet im Zusammenhang mit den Abständen in den metallischen Elementen den Metall-Metall-Abstand als Maß für die Bindungsstärke. Bei einem Ru-Ru-Abstand von $2{,}73_5$ gegenüber $2{,}70_5$ im Metall könnte man demnach die Metallbindungsenergie im $RuBr_3$ mit der im Metall ungefähr gleichsetzen.

Am anschaulichsten wird der Ru-Ru-Bindungscharakter durch das magnetische Verhalten von $RuBr_3$ charakterisiert. Da $RuBr_3$ diamagnetisch ist, muß man eine ausreichende Überlappung der beiden beteiligten Metall-Orbitale annehmen.

Auf Grund des Diamagnetismus und der gleichen Grundstruktur ist es ziemlich sicher, daß auch im β-$RuCl_3$ und im RuJ_3 Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Es ist nicht auszuschließen, daß auch die übrigen im TiJ_3-Typ kristallisierenden Verbindungen die Feinstruktur von $RuBr_3$ besitzen. Im TiJ_3-Typ nehmen die Kationen nämlich eine elektrostatisch ungünstige Verteilung ein. Der dazu benötigte Energieaufwand braucht in Schichtengittern nicht aufgebracht werden, da die Kationen dort elektrostatisch ausgeglichene Lagen besetzen. Ein zusätzlicher Energiegewinn in

Form einer Metall-Metall-Bindung ist darum wahrscheinlich Voraussetzung zur Bevorzugung des TiJ_3-Typs.

Das Auftreten von Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxiden und Oxidhalogeniden schwerer Übergangsmetalle wurde 1964 von H. SCHÄFER und H.G. SCHNERING[32] systematisch abgehandelt. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte $RuBr_3$ mit der Gruppierung $[Me_2X_3]\ X_{6/2}$ trägt zur Vervollständigung dieser Systematik bei.

6. Experimenteller Teil

6.1 Analyse der Rutheniumhalogenide

6.11 Analyse des $RuCl_3$ und $RuBr_3$

$RuCl_3$ und $RuBr_3$ werden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert, gemäß

$$RuX_3 + 3/2\ H_2 \longrightarrow Ru + 3\ HX.$$

Das Schiffchen mit der Einwaage wurde in ein Quarzrohr gebracht, das sich in einem Röhrenofen befand. Trockener Wasserstoff wurde mit geringer Strömungsgeschwindigkeit über das Schiffchen geleitet. Nach der Verdrängung der Luft wurde stufenweise auf 300°C angeheizt. Zur quantitativen Reduktion wurde die Temperatur kurzzeitig auf 500°C gesteigert. Der Rutheniumgehalt ergab sich durch direkte Auswägung des Schiffchens.

Die bei der Reduktion entstehenden Halogenwasserstoffsäuren wurden in zwei Waschflaschen mit verdünnter KOH absorbiert und anschließend mit $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

6.12 Analyse des RuJ_3

RuJ_3 wurde im Stickstoffstrom durch Erhitzen bis 500°C zersetzt, entsprechend

$$RuJ_3 \longrightarrow Ru + 3/2\ J_2,$$

und das entstandene Jod in eine Lösung von KOH und $K_2S_2O_5$ eingeleitet. Die Zersetzung wurde in einem Pyrexrohr mit direkt angesetzter Waschflasche durchgeführt.

Die Absorptionslösung wurde anschließend zum Sieden erhitzt, mit Schwefelsäure eingesäuert und das SO_2 durch Kochen der Lösung entfernt. Das entstandene Jodid konnte potentiometrisch mit $AgNO_3$-Lösung titriert werden.

Der Ru-Gehalt des RuJ_3 entspricht dem Zersetzungsrückstand.

6.2 Magnetische Messung

6.21 Ausführung der Messung

Die magnetischen Messungen wurden nach der GOUYschen Zylindermethode durchgeführt. Die Magnetwaage besteht aus einer Mikrowaage mit Gehängedurchführung und einem Forschungsmagneten, der in der Meßanordnung eine Feldstärke H_{max} bis zu 12000 Gauß erreichte.

Die zu messenden Pulver wurden unter Vakuum in etwa 3 mm dicke Röhrchen aus einem fast diamagnetischen Spezialglas eingefüllt. Der Eigenmagnetismus des Glases wurde an einem Vergleichsröhrchen ohne Pulver festgestellt

und in Abzug gebracht.

Die Grammsuszeptibilität χ_g [$cm^3\ g^{-1}$] läßt sich aus der scheinbaren Gewichtsänderung Δm [mg] nach folgender Formel berechnen:

$$\chi_g \cdot 10^6 = \frac{2\ g \cdot l \cdot \Delta m}{m \cdot H^2_{max}}$$

(l = Substanzhöhe in cm; m = Substanzeinwaage in g; g = Erdbeschleunigung)

Die Feldstärken H_{max} in Abhängigkeit von der Stromstärke wurden bei konstanter Spannung durch Messungen an Substanzen mit bekannter Suszeptibilität (KCl, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, Mohrsches Salz) bestimmt.

6.22 Ergebnis der Messung an $RuBr_3$

l = 10,45 cm; m = 0,372 g; $\chi_g \cdot 10^6 = 55{,}14 \frac{\Delta m}{H^2_{max}}$

Messung bei 20°C:

$H^2_{max} \cdot 10^{-6}$	Gewichtsänderung Δm			$\chi_g \cdot 10^6$
	$RuBr_3$ + Röhrchen	Röhrchen	$RuBr_3$	
54,1	-0,445	-0,348	-0,097	-0,0982
74,3	-0,685	-0,562	-0,123	-0,0916
91,1	-0,927	-0,762	-0,155	-0,0938
107,0	-1,127	-0,942	-0,185	-0,0960
119,4	-1,321	-1,109	-0,212	-0,0976
131,0	-1,483	-1,255	-0,228	-0,0960

$\chi_g = -0{,}0955 \cdot 10^{-6}$ $\chi_{mol} = -23{,}1 \cdot 10^{-6}$

Messung bei -183°C:

$H^2_{max} \cdot 10^{-6}$	Gewichtsänderung Δ m			$\chi_g \cdot 10^6$
	$RuBr_3$ + Röhrchen	Röhrchen	$RuBr_3$	
53,4	0,005	0,119	-0,124	-0,128
72,9	-0,086	0,076	-0,162	-0,123
90,2	-0,169	0,039	-0,208	-0,127
105,5	-0,285	-0,050	-0,235	-0,123
118,6	-0,371	-0,105	-0,266	-0,124
129,7	-0,461	-0,160	-0,301	-0,128

$\chi_g = -0,125 \cdot 10^{-6}$ $\chi_{mol} = -30,3 \cdot 10^{-6}$

6.23 Ergebnis der Messung an RuJ_3

l = 11,1 cm; m = 0,9406 g; $\chi_g \cdot 10^6 = 23,16 \frac{\Delta m}{H^2_{max}}$

Messung bei 20°C:

$H^2_{max} \cdot 10^{-6}$	Gewichtsänderung Δ m			$\chi_g \cdot 10^6$
	RuJ_3 + Röhrchen	Röhrchen	RuJ_3	
54,1	-0,515	-0,433	-0,082	-0,0348
74,3	-0,796	-0,684	-0,112	-0,0354
91,1	-1,059	-0,918	-0,141	-0,0359
107,0	-1,283	-1,125	-0,158	-0,0348
119,4	-1,493	-1,312	-0,181	-0,0352
131,0	-1,684	-1,481	-0,203	-0,0359

$\chi_g = -0,0353 \cdot 10^{-6}$ $\chi_{mol} = -13,6 \cdot 10^{-6}$

Messung bei -183°C:

53,4	0,500	0,064	0,436	0,189
72,9	0,589	-0,012	0,601	0,191
90,2	0,659	-0,088	0,747	0,191
105,5	0,700	-0,151	0,851	0,187
118,6	0,739	-0,226	0,965	0,188
129,7	0,762	-0,288	1,050	0,187

$\chi_g = 0,189 \cdot 10^{-6}$ $\chi_{mol} = 91 \cdot 10^{-6}$

6.3 Auswertung der Röntgenaufnahmen

6.31 Pulveraufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-Kα-Strahlung (Ni-Filter, 24 mA und 30 KV) am Kristalloflex 4 der Fa. SIEMENS hergestellt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit einer SIEMENS-Zylinderkammer (2 r = 57,3 mm), die Guinieraufnahmen mit der Guinier-DE WOLFF II-Kamera der Fa. NONIUS, Delft, aufgenommen. Die Präparate wurden durch Abfüllen in Markröhrchen von 0,3 mm Durchmesser bzw. durch Aufkleben mittels Uhu-Essigester-Lösungen auf Hostaphanfolien hergestellt.

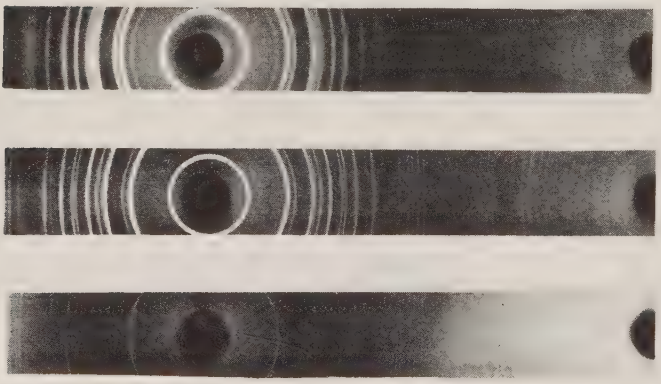

Abb. 15: Debye-Scherrer-Aufnahmen von β-$RuCl_3$ (oben), $RuBr_3$ (mitte) und RuJ_3 (unten).

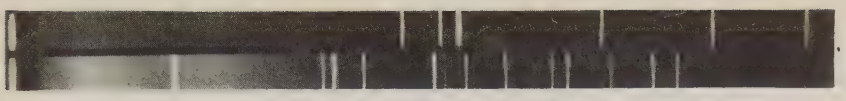

Abb. 16: Guinieraufnahme von Ru (oben) und $RuBr_3$ (unten)

Zur Auswertung der Pulveraufnahmen wurden ihre Profilkurven durch einen Kompensograph in Verbindung mit dem SIEMENS-Registrierfotometerzusatz aufgenommen. Sehr schwache Linien wurden an einem Komperator vermessen. Als Eichsubstanz wurde Ruthenium verwendet.

Tabelle 10: Netzebenenübersicht einer Guinieraufnahme von β-$RuCl_3$ (Cu - Kα - Strahlung).

h k i l	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1 0 $\bar{1}$ 0	5,340	5,304
1 1 $\bar{2}$ 0	3,062	3,062
1 1 $\bar{2}$ 1	2,6889	2,6889
2 0 $\bar{2}$ 0	2,6549	2,6518
1 0 $\bar{1}$ 2	2,4957	2,4957
1 1 $\bar{2}$ 2	2,0776	2,0776
2 1 $\bar{3}$ 0	2,0035	2,0045
2 0 $\bar{2}$ 2	1,9343	1,9343
3 0 $\bar{3}$ 0	1,7680	1,7680
2 1 $\bar{3}$ 2	1,6355	1,6355
1 1 $\bar{2}$ 3	1,6063	1,6054
3 1 $\bar{4}$ 0	1,4710	1,4708
0 0 0 4	1,4135	1,4140
1 0 $\bar{1}$ 4	1,3680	1,3663

Tabelle 11: Netzebenenübersicht einer Guinieraufnahme von RuJ_3 (Cu - Kα - Strahlung).

h k i l	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
0 0 0 1	6,134	6,231
1 1 $\bar{2}$ 0	3,501	3,491
0 0 0 2	3,125	3,116
1 1 $\bar{2}$ 1	3,056	3,046
1 0 $\bar{1}$ 2	2,7732	2,7695
1 1 $\bar{2}$ 2	2,3266	2,3245
2 1 $\bar{3}$ 0	2,2869	2,2854
2 0 $\bar{2}$ 2	2,1689	2,1697
3 0 $\bar{3}$ 0	2,0136	2,0155
2 1 $\bar{3}$ 2	1,8393	1,8428
1 1 $\bar{2}$ 3	1,7828	1,7850
3 0 $\bar{3}$ 2	1,6912	1,6923
2 2 $\bar{4}$ 1	1,6784	1,6808
0 0 0 4	1,5569	1,5577
2 2 $\bar{4}$ 2	1,5198	1,5228
1 0 $\bar{1}$ 4	1,5100	1,5085
4 0 $\bar{4}$ 1	1,4679	1,4690

6.32 Einkristallaufnahmen

Die Aufnahmen wurden unter Verwendung von beidseitig beschichtetem Röntgenfilm (Doneo von ADOX) am Kristalloflex 2 der Fa. SIEMENS mit Cu-Kα-Strahlung (Ni-Filter, 24 mA, 30 KV) bzw. Mo-Kα-Strahlung (Zr-Filter, 15 mA, 50 KV) hergestellt.

Aus dem Drehkristalldiagramm wurden die rohen Gitterkonstanten des $RuBr_3$ bestimmt. Aus den Schichtlinien-

abständen konnte die Gitterkonstante c_{hex} nach den Beziehungen

$$\operatorname{tg}\mu = \frac{e}{2R} \quad \text{und} \quad \sin\mu = \frac{s\lambda}{c_{hex}}$$

berechnet werden.

(s = Nummer der Schichtlinie, R = Kameraradius in mm, e = Schichtlinienabstand in mm, λ = Wellenlänge in Å)

s	e	$\operatorname{tg}\mu$	$\sin\mu$	c_{hex}
1	6,0	0,1204	0,1201	5,83
2	14,2	0,2478	0,2402	5,84
3	22,2	0,3880	0,3624	5,80
4	31,9	0,5567	0,4863	5,77
5	43,4	0,7605	0,6050	5,78

Der rohe Wert für c_{hex} beträgt demnach 5,8 Å.

Die Gitterkonstante a_{hex} wurde aus den Äquatorreflexen der Drehkristallaufnahme durch Indizierung, entsprechend der Beziehung

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{3\,a_{hex}^2} \quad (h^2 + k^2 + hk),$$

bestimmt.

Abb. 17: Weissenbergaufnahme der Äquatorschichtlinie von $RuBr_3$ bei Drehung um [001] (Cu - Kα - Strahlung).

Die Weissenbergaufnahmen, nach der Äquiinclinationstechnik[33] aufgenommen, wurden nach der graphischen Methode von BUERGER[33] indiziert.

Die Precessionaufnahmen wurden in einer BUERGER-Kammer der Firma STOE, Heidelberg, angefertigt.

Abb. 18: Precessionaufnahme (h0l) von $RuBr_3$
(Mo - Kα - Strahlung, $\mu = 15^{\circ}$)

6.33 Bestimmung der relativen Intensitäten

Die Weissenberg- und Precessionaufnahmen wurden photometriert am Flying Spot Integrating Microdensitometer der Fa. JOYCE, LOEBL & Co. Ltd., Gateshead/England*).

---

*) Den Herren Prof. Dr. W. Rüdorff und Dr. D. Babel, Laboratorium für organische und analytische Chemie der Universität Tübingen, danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Gerätes.

Mit diesem Gerät kann in einem Meßvorgang die integrierte Intensität ermittelt werden. Zur Angleichung der Reflexe mit starken und schwachen Intensitäten wurden jeweils drei Aufnahmen mit unterschiedlicher Belichtungszeit vermessen.

Die "Überstrukturreflexe" konnten wegen ihrer geringen Schwärzung nur abgeschätzt werden.

6.4 Ausführung der Berechnungen

6.41 Programmliste

Für die Rechenanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen standen folgende Programme zur Verfügung:

1. Grundprogramm im Freiburger Code,
2. Die Alcor-Kurzform "Alcorette",
3. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Gitterkonstanten,
4. $\sin^2\vartheta$-Berechnung,
5. Intensitätsrechnung für Debye-Scherrer-Aufnahmen,
6. Intensitätsumrechnung von Weissenbergaufnahmen,
7. Strukturfaktorenrechnung mit F_c/F_o-Angleichung für Zonen,
8. Programm zur Berechnung von zweidimensionalen Fourier-Synthesen,

9. Differential-Synthese mit F_c/F_o-Berechnung für Zonen,
10. Programm zur Einführung eines Konvergenzfaktors,
11. Berechnung interatomarer Abstände,
12. Berechnung von Bindungswinkeln,
13. Intensitätsumrechnung von Precessionaufnahmen,
14. F_c-Berechnung für beliebige (hkl),
15. Intensitätsumrechnung von Guinieraufnahmen,
16. Berechnung der Fourier-Koeffizienten für Schnitte

Programmautoren:
1. Fa. ZUSE
3.-10. Dozent Dr. H.G. SCHNERING
11.-13. Dr. G. THIELE
14.-16. eigene Programme

Für die DVA 2002 der Fa. SIEMENS, Erlangen, Forschungszentrum, stellte Dr. H. KANDLER ein "trial and error"-Programm (ALGOL) zur Verfeinerung von Strukturparametern zur Verfügung.

Die Berechnungen an der Rechenanlage IBM 7090, Deutsches Rechenzentrum Darmstadt wurden durchgeführt mit einem ORFLS-Programm (FORTRAN), eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate von W.R. BUSING, K.O. MARTIN u. H.A. LEVY, eingerichtet von Dr. H. KANDLER.

6.42 Erläuterungen zu den Programmen

Auf eine Beschreibung der Programme wird an dieser Stelle verzichtet. Es sei verwiesen auf die mannigfaltige Literatur, die sich mit den Methoden der Strukturanalyse beschäftigt[33)34)35)36)]. Die Besonderheiten einiger Programme werden nachfolgend erläutert.

F_c-Berechnung:

Für F_c gilt: $F_c = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n \exp(2\pi i (hx_n + ky_n + lz))$.

$$\varphi_n = g_n \cdot f_n \cdot \exp\left(-B_n \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right)$$

Es bedeuten:

N	= Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzellen
x_n, y_n, z_n	= die Koordinaten des n'ten Atomes
φ_n	= das Streuvermögen des n'ten Atomes
f_n	= der Atomfaktor des n'ten Atomes
B_n	= der Debye'sche Temperaturfaktor des n'ten Atomes
g_n	= ist ein Gewichtsfaktor, der es gestattet, bei Atomen auf speziellen Punktlagen, entsprechend der Symmetrie, das Streugewicht zu verändern oder aber bei statistischer Besetzung einer Punktlage den Beitrag eines Atomes zum Streuvermögen zu ändern.

Die Atomformfaktoren f_n wurden durch Interpolation aus Tabellen[37] ermittelt. H. KANDLER verwendete in seinem Verfeinerungsprogramm eine analytische Darstellungsmethode nach F.H. MOORE[38], bei der die Dateneingabe für die Atomformfaktoren auf je fünf Konstanten beschränkt ist.

Berechnung von zweidimensionalen Fourier-Synthesen:

Dieses Programm für die Z 23 gestattet die Berechnung von Patterson- und Elektronendichteprojektionen nach dem Ausdruck

$$r(xy) = \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{0}^{\infty} k \; G(hk) \cdot \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} [2\pi(hx + ky)] \right\}$$

in wählbaren Schritten von x, y. Für Schnitte im dreidimensionalen Raum müssen die Fourier-Koeffizienten F(hkl) durch ein Hilfsprogramm, entsprechend

$$G(hk) = \sum_{-\infty}^{+\infty} l \; F(hkl) \; \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} [2\pi lz] \right\} ,$$

umgeformt werden.

Differentialsynthese:

Diese von BOOTH[39] eingeführte Methode zur Verfeinerung von Atomkoordinaten wurde im wesentlichen übernommen. Wegen Beschränkung der Speicherkapazität an der Z 23 wurden die speziellen isotropen Temperaturfaktoren

nach einem vereinfachten Verfahren abgeschätzt. Außerdem können in diesem Programm nur Reflexzonen berücksichtigt werden.

Intensitätsumrechnung aus Guinieraufnahmen:

Die von W.H. SAS u. P.M. DE WOLFF[40] angegebenen Intensitätskorrekturen wurden in das Programm übernommen und erwiesen sich als vorteilhafter gegenüber den von E. HELLNER[41] gemachten Angaben.

Den Herren des Mathematischen Instituts, Erlangen, und des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt sowie der Fa. SIEMENS möchte ich für die Bereitstellung von Rechenzeit und für ihre Unterstützung danken.

Den Herren Dr. H.G. SCHNERING, Münster, Dr. G. THIELE, Erlangen, und Dr. H. KANDLER, Erlangen, danke ich für die Überlassung der Programme.

7. Literaturverzeichnis

1) S.A. SHCHUKAREV, N.I. KOLBIN u. A.N. RYABOV, Vestnik Leningrad. Univ. (4) 16, 100 (1961).

2) A. GUTBIER u. C. TRENKNER, Z. anorg. allg. Chem. 45, 166 (1905).

3) E. HOLZE, Dissertation, Universität Münster/Westf. 1956 ; W. KLEMM, E. HOLZE u. W. BASUALDO, Vortrag, IUPAC-Kongreß, Paris 1957.

4) D. BABEL u. W. RÜDORFF, Naturwissenschaften 51, 85 (1964).

5) H.G. SCHNERING, Naturwissenschaften 53, 359 (1966).

6) H.K. BREITBACH, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1965.

7) H.G. SCHNERING, K. BRODERSEN, F. MOERS, H.K. BREITBACH u. G. THIELE, J. less-common Metals, 11, 288 (1966).

8) L.F. DAHL, T. CHIANG, P.W. SEABAUGH u. E.M. LARSEN, Inorg. Chem. 3, 1236 (1964).

9) J.A. WATTS, Inorg. Chem. 5, 281 (1966).

10) J. LEWIS, D.J. MACHIN, R.S. NYHOLM, P. PAULING u. P.W. SMITH, Chem. and Ind. 1960, 259.

11) A. SIMON, H.G. SCHNERING u. H. SCHÄFER, unveröffentlichte Arbeiten, Universität Münster/Westf. 1965.

12) J.M. FLETCHER, E.W. HOOPER u. K.R. HYDE, J. less-common Metals 8, 428 (1965).

13) E.V. STROGANOV u. K.V. OVTCHINNIKOV, Vestnik Leningrad. Univ. (4) 12, 152 (1957).

14) F. MOERS, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964.

15) J.M. FLETCHER, W.E. GARDNER, E.W. HOOPER, K.R. HYDE, F.H. MOORE u. J.L. WOODHEAD, Nature 199, 1089 (1963).

16) J.L. HOWE, J. Amer. chem. Soc. 26, 943 (1904).

17) A. GUTBIER, Angew. Chem. 22, 487 (1909).

18) A. GUTBIER, Z. anorg. allg. Chem. 109, 208 (1919).

19) F. KRAUSS u. H. KÜKENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. 137, 36 (1924).

20) H. SCHÄFER: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

21) S.A. KOLBIN, A.N. RYABOV u. V.M. SAMOILOV, Russ. J. Inorg. Chem. 8, 1543 (1963).

22) C. CLAUS, Festschrift Universität Kasan, Dorpat 1854, S. 32.

23) Nachdruck von 22): A. GUTBIER, Z. anorg. allg. Chem. 141, 309 (1924).

24) F. KRAUSS u. H. KÜKENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. 132, 315 (1924).

25) S.A. SHCHUKAREV, N.I. KOLBIN u. A.N. RYABOV, Russ. J. Inorg. Chem. 5, 923 (1960).

26) M.A. HILL u. F.E. BEAMISH, J. Amer. chem. Soc. 72, 4855 (1950).

27) N.I. KOLBIN u. A.N. RYABOV, Vestnik Leningrad. Univ. (4) 22, 121 (1950).

28) P.W. SELWOOD: Magnetochemistry. Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 78.

29) G. NATTA, P. CORRADINI, I.W. BASSI u. L. PORRI, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 24, 121 (1958).

30) INTERNATIONAL TABLES for X-Ray Crystallography. Kynoch Press, Birmingham 1952, Band 1, S. 21.

31) L. PAULING: Die Natur der Chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

32) H. SCHÄFER u. H.G. SCHNERING, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

33) M.J. BUERGER: X-Ray Crystallography, J. Wiley & Sons Inc., New York 1958.

34) M.J. BUERGER: Crystal Structure Analysis. J. Wiley & Sons Inc., New York 1960.

35) H. LIPSON u. W. COCHRAN: The Determination of Crystal Structures. G. Bell & Sons Ltd., London 1957.

36) W. NOWACKI: Fouriersynthese von Kristallen. Verlag Birkhäuser, Basel 1952.

37) K. SAGEL: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Springer-Verlag, Berlin 1958;

INTERNATIONAL TABLES for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham 1962, Band III, Tabelle 3.3.1.

38) F.H. MOORE, Acta Cryst. 16, 1169 (1963).

39) A.D. BOOTH, Trans Faraday Soc. 42, 444 (1946).

40) W.H. SAS u. P.M. DE WOLFF, Acta Cryst. 21, 826 (1966).

41) E. HELLNER, Z. Kristallogr. 106, 125 (1954).

L e b e n s l a u f

Am 19. November 1940 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Nikolaus Breitbach und seiner Ehefrau Susanna, geb. Oppenhäuser, in Kottenheim/ Rhld.-Pfalz geboren.

Vom Herbst 1946 bis Frühjahr 1951 besuchte ich die Volksschule in Kottenheim und danach das Neusprachliche Gymnasium in Mayen, an dem ich am 4. März 1960 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1960 begann ich an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen das Studium der Chemie. Die Diplom-Vorprüfung legte ich dort am 30. Oktober 1962 ab, die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker am 18. August 1965.

Im Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg führte ich in der Zeit von August 1965 bis Juni 1967 als Schüler von Prof. Dr. K. Brodersen vorliegende Doktorarbeit aus.

Seit dem 31. August 1965 bin ich mit Helga, geb. Plate, verheiratet.

Bamberger Fotodruck · Rudolf Rodenbusch